

T-211
1-1

TESIS

RELACION ENTRE MICRODUREZA Y ESTRUCTURA EN POLIMEROS

por

Vicente LORENZO ESTEBAN

Ingeniero Industrial por la E.T.S. de I.I. de Madrid

presentada en la

ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

de la

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE MADRID

para la obtención del

Grado de Doctor Ingeniero Industrial



R.211

MADRID, JULIO 1987

TESIS DOCTORAL

RELACION ENTRE MICRODUREZA Y ESTRUCTURA
EN POLIMEROS

Por: D. Vicente Lorenzo Esteban

Director de Tesis: D. José Manuel Pereña Conde

TRIBUNAL CALIFICADOR

Presidente: D. Pedro Cobo Velasco

Vocales: D. José Antonio de Saja Sáez

D. José María Gómez Fatou

D. Basilio Carrascal Santaolalla

D. Víctor Blázquez Martínez

Madrid, de Julio de 1987

III

PLANTEAMIENTO Y RESUMEN DE LA TESIS

La presente Tesis tiene como objetivo principal investigar las relaciones existentes entre los parámetros estructurales de las poliolefinas y su microdureza. Dado que esta técnica de medida no se ha aplicado a los polímeros de forma tan extensa como a otros tipos de materiales, la información bibliográfica sobre el tema no es demasiado amplia. Teniendo presente este hecho, se decidió, en primer lugar, estudiar el procedimiento de realización de las medidas de forma que se asegurase su reproducibilidad, considerando por separado la influencia de cada una de las condiciones de medida sobre el valor de la microdureza.

Tras esta fase previa, se estudió la relación entre la microdureza y la cristalinidad para un conjunto muy amplio de muestras de polietileno y polipropileno, caracterizadas por medio de medidas de densidad, entalpía de fusión, viscosidad y de propiedades mecánicas.

Una vez establecida la dependencia entre la cristalinidad y la microdureza, se determinó la relación entre ésta y las propiedades mecánicas de las poliolefinas. Los resultados se explican por medio de las relaciones existentes entre las características mecánicas del polímero y sus parámetros estructurales.

Para terminar el trabajo experimental se midió la recuperación de las dimensiones de las huellas y los resultados se ajustaron a un modelo de comportamiento reológico. Los parámetros resultantes del ajuste se han discutido en función de la microdureza, de las propiedades mecánicas y de la estructura de los polímeros estudiados.

Las conclusiones más importantes a las que se ha llegado en esta Tesis son:

IV

1ª Como consecuencia de las medidas de recuperación, se ha demostrado que la fase amorfa juega un papel importante en el proceso de deformación del polímero bajo el penetrador.

2ª Se ha observado una dependencia funcional única entre la microdureza y la cristalinidad para poliolefinas.

3ª Se ha comprobado que los modelos que, para materiales de bajo peso molecular, relacionan la microdureza y la recuperación elástica con sus propiedades mecánicas no se pueden aplicar a polímeros, debido a las peculiaridades del comportamiento viscoelástico de estos sistemas. En la Tesis se presentan y justifican nuevas relaciones válidas para los materiales estudiados.

4ª Se ha demostrado que es posible investigar ciertos aspectos del comportamiento reológico de los polímeros empleando medidas de microdureza.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo de investigación que se resume en la presente Memoria ha sido realizado en la Unidad Estructural de Física y Fisicoquímica de Polímeros del Instituto de Plásticos y Caucho del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Agradezco a esta institución su apoyo y a todos y cada uno de los miembros de la citada Unidad la colaboración prestada, así como su paciencia y amabilidad a lo largo del período de desarrollo de este trabajo. En particular, quiero expresar mi agradecimiento a los Dres. D. José Manuel Pereña Conde y D. José María Gómez Fatou, a cuyo cargo corrió la dirección de la Tesis, por su inestimable orientación y por su apoyo generoso en la preparación de esta Memoria.

Igualmente, quiero expresar mi reconocimiento al Dr. D. Pedro Cobo Velasco, quien puso a mi disposición los medios del laboratorio de Siderurgia de esta Escuela para la ejecución de una parte fundamental del trabajo experimental. Por motivos similares, no puedo dejar de citar a los Dres. D. José Antonio Aznárez y D. José Antonio Méndez Morales del Instituto de Optica del CSIC.

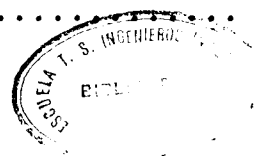
Deseo mostrar mi agradecimiento a mis padres y hermanas por el cariño y la comprensión con que me han tratado durante estos años y a mis familiares, con un recuerdo especial a mi abuela, amigos y compañeros; de alguna forma todos han contribuido en este trabajo. Finalmente, quiero dedicar esta Tesis a Merche y a Elisa, estoy convencido que gracias a ellas pude realizar este esfuerzo.

I N D I C E

	Pág
Lista de símbolos.....	VIII
CAPITULO 1. INTRODUCCION.....	1
CAPITULO 2. DUREZA Y MICRODUREZA. POLIOLEFINAS	
2.1 Dureza y métodos de medida.....	5
2.1.1 Ensayos de dureza por penetración estática.	6
2.1.2 El ensayo Vickers.....	8
2.1.3 Microdureza Vickers.....	11
2.2 Relación entre microestructura y comportamien to mecánico de polímeros.....	16
2.3 Poliolefinas.....	24
2.3.1 Polietileno.....	24
2.3.2 Polipropileno.....	32
CAPITULO 3. CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS ESTUDIADOS	
3.1 Materiales y preparación de las láminas.....	37
3.2 Evaluación de la cristalinidad en polímeros..	39
3.2.1 Columnas de gradiente de densidad.....	42
3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	47
3.3 Pesos moleculares en polímeros.....	49
3.3.1 Viscosimetría.....	51
3.4 Deformación uniaxial de polímeros.....	55
3.4.1 Deformación uniaxial y estructura en polí- meros.....	55
3.4.2 Determinación de curvas esfuerzo-deformación	59
CAPITULO 4. CONDICIONES DE MEDIDA DE LA MICRODUREZA Y SU RELACION CON LA CRISTALINIDAD EN POLIOLEFINAS	
4.1 Influencia de las condiciones experimentales.	61
4.1.1.1 Influencia de la carga aplicada sobre la dureza.....	62

VII

4.1.1.2	Influencia del tiempo de aplicación de la carga.....	62
4.1.1.3	Influencia de la temperatura.....	63
4.1.2	Resultados y discusión.....	65
4.1.2.1	Microdureza de poliolefinas en función de la carga.....	65
4.1.2.2	Variación de la microdureza de poliolefinas con el tiempo de aplicación de la carga	74
4.1.2.3	Microdureza de poliolefinas en función de la temperatura.....	79
4.2	Relación entre microdureza y estructura para poliolefinas.....	81
4.2.1	Relación entre microdureza y cristalinidad.	84
4.2.1.1	Resultados y discusión.....	87
4.2.3	Influencia de la naturaleza del molde.....	94
4.2.3.1	Resultados y discusión.....	96
CAPITULO 5. RELACION ENTRE MICRODUREZA Y PROPIEDADES MECANICAS EN POLIOLEFINAS		
5.1	Comportamiento de otros materiales.....	104
5.2	Relación entre microdureza y propiedades mecánicas en polímeros.....	107
5.2.1	Resultados y discusión.....	108
5.3	Influencia del hábito de las curvas esfuerzo-deformación sobre la microdureza.....	125
5.3.1	Resultados y discusión.....	129
CAPITULO 6. RECUPERACION ELASTICA DE LAS HUELLAS		
6.1	Comportamiento de materiales no polímeros...	136
6.2	Profundidad de la huella.....	138
6.2.1	Interferometría de doble haz.....	139
6.3	Geometría de la huella y su evolución.....	144
6.3.1	Modelo de comportamiento reológico.....	145
6.3.2	Ajuste al modelo.....	151
6.3.3	Discusión de los resultados.....	155
BIBLIOGRAFIA.....		174



LISTA DE SIMBOLOS

a : exponente de la ecuación viscosimétrica
 a : lado de la base de la huella Vickers
 $A.N.$: apertura numérica de un objetivo
 c : concentración
 d : diagonal de la base de la huella Vickers
 E : módulo elástico
 h : profundidad de la huella Vickers
 H : dureza Vickers
 H_b : dureza Brinell
 h_c : entalpía específica de la fase cristalina
 h_l : entalpía específica de la fase amorfa
 l_c : espesor de los cristalitas
 $L(f(t))$: transformada de Laplace de la función $f(t)$
 m : masa
 M : peso molecular
 m_c : masa de la fase cristalina
 MH : microdureza Vickers
 MH_a : microdureza de la fase amorfa
 MH_c : microdureza de la fase cristalina
 m_l : masa de la fase amorfa
 M_n : peso molecular promedio en número
 M_v : peso molecular medido por viscosimetría
 M_w : peso molecular promedio en peso
 M_z : peso molecular obtenido con una ultracentrífuga
 P : carga aplicada en medidas de dureza
 P_0 : carga umbral en los ensayos de microdureza
 R : resistencia a la tracción
 t : temperatura medida en °C
 t : tiempo
 T : temperatura medida en K
 T_g : temperatura de la transición vítrea
 T_m : temperatura de fusión
 v : volumen específico
 v_c : volumen específico de la fase cristalina

IX

v_1 : volumen específico de la fase amorfa
 V : volumen
 V_c : volumen de la fase cristalina
 V_1 : volumen de la fase amorfa
 Y : tensión de fluencia
 α, β : parámetros característicos de la recuperación en profundidad de las huellas
 β : coeficiente de temperatura de la microdureza
 γ : recuperación fraccional instantánea
 Γ : coeficiente geométrico de la fórmula de Lawn y Howes
 δ : recuperación fraccional para tiempos muy largos
 Δ : diferencia de caminos ópticos
 Δh_c° : incremento de la entalpía específica en la fusión de una muestra completamente cristalina
 Δh_f^* : incremento de la entalpía específica en la fusión
 ΔH_f^* : incremento de entalpía en la fusión
 ϵ : alargamiento nominal
 $\bar{\epsilon}$: alargamiento real
 η : viscosidad cinemática
 $|\eta|$: viscosidad intrínseca
 η_{rel} : viscosidad relativa
 η_{sp} : viscosidad específica
 λ : longitud de onda
 $(1-\lambda)_d$: cristalinidad calculada a partir de medidas de densidad
 $(1-\lambda)_d$: cristalinidad en volumen calculada a partir de medidas de densidad
 $(1-\lambda)_{\Delta H}$: cristalinidad determinada por calorimetría
 μ : constante que mide la viscosidad de un amortiguador
 ν : coeficiente de Poisson
 ρ : densidad
 ρ_c : densidad de la fase cristalina
 ρ_1 : densidad de la fase amorfa
 σ : tensión nominal
 $\bar{\sigma}$: tensión real
 σ_{min} : valor mínimo relativo de la tensión en un ensayo de tracción

X

τ : tiempo de relajación o retardo según el caso

ψ : semiángulo entre dos aristas de un penetrador Vickers

CAPITULO 1

1. INTRODUCCION

La medida de microdurezas es una técnica de ensayo no destructivo que se ha empleado sistemáticamente en el estudio de metales, cristales iónicos y cerámicas, no solo para obtener valores numéricos normalizados sino, además, para relacionar dichos valores con características estructurales. Su aplicación a los polímeros es relativamente reciente, si bien ofrece unas posibilidades prometedoras en campos diversos relacionados con aquéllos. Así, esta técnica se ha utilizado con éxito por Bowman y Bevis [22] para identificar diferentes estructuras en muestras de poli (4 metil penteno 1) moldeadas por inyección; por González y otros [52] para estudiar el efecto de estabilizantes en la degradación térmica del poli (cloruro de vinilo); por Martín y otros [73] para detectar con gran precisión la transición vitrea del polipropileno; por Martínez Salazar y Baltá Calleja [75] en relación con la composición de mezclas de polietileno y polipropileno y por Baltá [14] para investigar la anisotropía de muestras estiradas de polietileno.

Una de las lagunas en el actual estado de conocimiento en este tema es la escasez de información sobre la relación que existe entre la microdureza de un polímero y su estructura. En esta línea, Baltá Calleja y otros han presentado diversos trabajos, cuyos resultados más importantes se recogen en una revisión realizada por el último autor mencionado y publicada en 1984 [13]. La idea clave sobre la que estos autores basan su interpretación de los resultados experimentales es que la microdureza de un polímero viene determinada por la deformación de las regiones ordenadas del mismo, que se produce a través de mecanismos similares a los que actúan en sólidos cristalinos de bajo peso molecular. Esta aproximación ha permitido llegar a una ecuación que relaciona la microdureza de parafinas y polietileno con el tamaño de los cristalitos y, en el último caso, con la cristalinidad.

Aunque las medidas realizadas sobre polímeros se han podido ajustar a un modelo matemático, no se conocen todavía cuales son los mecanismos que controlan la deformación de los mismos en este tipo de experimentos. Existen razones para pensar que estos mecanismos no coinciden con los que determinan la dureza de los sólidos de bajo peso molecular. Las peculiares características de los sistemas polímeros, alto peso molecular, microestructura variable y naturaleza semicristalina de los sólidos, implican diferencias sustanciales en su comportamiento mecánico. De hecho, en el desarrollo del trabajo experimental de esta Tesis se ha comprobado que los modelos que relacionan propiedades mecánicas con microdureza y los que representan la recuperación en profundidad de las huellas en función del módulo de Young y de la dureza para metales y materiales cerámicos no son de aplicación en polímeros.

El objetivo de esta Tesis es aportar nuevos datos experimentales sobre medidas de microdureza en poliolefinas, con el propósito de profundizar en la comprensión del papel que juegan los distintos elementos estructurales del polímero en el proceso de deformación bajo el penetrador. Tales poliolefinas, polietilenos de distintas densidades y polipropilenos isotácticos, son sistemas semicristalinos, por su simplicidad estructural los primeros y por su estereoespecificidad los segundos, que como será descrito más adelante presentan tres regiones características en estado sólido: la región cristalina, formada por cristalitos de distinto tamaño y distribución como consecuencia de las condiciones de cristalización o historia térmica, la región basal o interfacial en las caras de tales cristalitos y, finalmente, regiones amorfas. Cada una de estas regiones puede influenciar el mecanismo de deformación del sistema. Por ejemplo, utilizando medidas de recuperación elástica de la profundidad de las huellas, se ha podido comprobar que la contribución de las regiones amorfas a la microdureza, que no se consideraba en estudios anteriores, no es despreciable frente a la de las regiones cristalinas. Este resultado es coherente con

las medidas sobre deformación uniaxial de polímeros de Popli y Mandelkern [98] quienes han demostrado de forma inequívoca que el módulo elástico de los polietilenos lineales está relacionado con la extensión de las regiones amorfas.

Para lograr el objetivo de esta Tesis, que constituye una aportación original al conocimiento de la relación entre los parámetros estructurales de las poliolefinas y su microdureza, así como de la relación entre esta propiedad y las características mecánicas de estos sistemas, se ha dividido su exposición y desarrollo en los capítulos que a continuación se indican:

En el capítulo siguiente se presenta una descripción de las técnicas de medida de dureza y más específicamente de la dureza Vickers y de los factores que la afectan, así como se discute la relación entre la estructura de los polímeros y sus propiedades mecánicas. Por otra parte, se comentan las características generales de los materiales empleados en el desarrollo de esta investigación.

En el capítulo posterior se describe la caracterización de los polímeros estudiados, polietilenos y polipropilenos, aspectos que incluyen la preparación de las muestras, medida de densidades y de entalpías de fusión, determinación de pesos moleculares por viscosimetría y medida de las propiedades mecánicas de estos sistemas.

El capítulo 4º está dedicado a estudiar de forma sistemática la influencia de las condiciones experimentales sobre las medidas de microdureza, incluyendo el efecto de la carga aplicada, tiempo de contacto y temperatura. Además, se estudia la relación entre la cristalinidad y la microdureza.

La microdureza de poliolefinas en relación con las propiedades mecánicas (módulo elástico, tensión de fluencia y hábito de las curvas tensión-deformación) se considera en el

capítulo 5º. Los resultados de estos experimentos se discuten en función de los parámetros estructurales de los polímeros.

El capítulo 6º estudia la recuperación elástica retardada de las huellas Vickers sobre poliolefinas por medio de técnicas interferométricas. Los resultados experimentales se han ajustado al modelo de Burgers y los parámetros resultantes del ajuste se discuten en relación con las propiedades mecánicas y con la estructura de los materiales considerados.

La gran acumulación de datos experimentales ha permitido un análisis generalizado sobre el tema, lo que permite enunciar conclusiones no conocidas hasta la fecha que se recogen en el capítulo 7º. También se indica en este capítulo la posibilidad de nuevas investigaciones abiertas por dichas conclusiones.

CAPITULO 2

2. DUREZA Y MICRODUREZA. POLIOLEFINAS2.1 Dureza y métodos de medida

La dureza de un material es una de sus características mecánicas que, habitualmente, se define como una medida de su resistencia a la deformación permanente. La versatilidad de esta definición surge precisamente de su propia ambigüedad ya que las posibilidades de deformar permanentemente un material son diversas: rayarlo, lijarlo, penetrarlo con un punzón o cortarlo, entre otras, y cada una de ellas puede utilizarse para desarrollar un procedimiento diferente de medida de dureza. Este abanico de opciones ha dado lugar a la aparición de un gran número de métodos de determinación de la dureza que, siguiendo a Mott [84], se pueden clasificar en los siguientes grupos:

1.- Ensayos de rayado: en estas pruebas, un diamante de geometría normalizada se desplaza sobre la superficie de la muestra a ensayar bajo condiciones controladas de presión y velocidad, midiéndose la dureza en función de la anchura o de la profundidad del surco que produce. La escala de Mohs fue el primer método de medida de dureza que se desarrolló y se puede considerar esta prueba semicuantitativa como precursora de los ensayos de rayado.

2.- Ensayos de penetración estática: en todos ellos se obliga a un penetrador de un material duro a que se introduzca en la muestra bajo la acción de una carga y la dureza se define a partir de las dimensiones de la huella producida.

3.- Ensayos de penetración dinámica: se deja caer un objeto de forma esférica o cónica o un conjunto de bolitas sobre la superficie de la probeta y la dureza se calcula en función de la extensión de la deformación y de la energía del impacto.

4.- Ensayos de rebote: son similares a los anteriores,

diferenciándose de ellos en que la dureza varía dependiendo de la altura alcanzada por el peso al rebotar sobre la superficie de la muestra.

5.- Ensayos de amortiguamiento: la dureza se obtiene como función del periodo o de la amplitud de un péndulo con un punto de apoyo de un material duro, que se hace reposar sobre la superficie del material a medir.

6.- Ensayos de abrasión y maquinabilidad: se han desarrollado varios métodos para determinar la dureza a partir de la resistencia al desgaste o al corte.

Aunque todos estos procedimientos de medida pueden parecer muy distintos, sus resultados vienen determinados por las mismas variables, las propiedades mecánicas básicas del material a ensayar: módulo elástico, tensión de fluencia, endurecimiento por deformación y comportamiento viscoelástico entre otras. La diferencia entre unos y otros reside en que cada uno de ellos pone de relieve con distinta intensidad las diversas propiedades del material que controlan el proceso de deformación. De lo anterior se sigue que dos medidas de dureza únicamente serán comparables cuando se emplee el mismo ensayo y se realicen en condiciones similares.

A continuación se describen con mayor detalle los métodos de penetración estática debido a que son los que se aplican con mayor frecuencia.

2.1.1 Ensayos de dureza por penetración estática

Las diferencias entre los distintos tipos de ensayos de dureza por penetración estática residen en la forma del penetrador y en la manera de aplicar la carga. De acuerdo con lo indicado en el texto de Apraiz [10] y en el Metals Handbook [82], los métodos más utilizados son:

1.- Ensayo Brinell: Fue el primero de estos métodos,

presentado en 1900 por J.A. Brinell en el Congreso de la "Asociación Internacional para el Ensayo de Materiales" como un procedimiento que en muchos casos podía sustituir al ensayo de rotura por tracción. El penetrador empleado es una esfera de acero de 10 mm de diametro sobre la que se aplica una carga que oscila entre 500 y 3000 Kg durante un tiempo que varía de 10 a 30 s, periodo que ha de escogerse suficientemente largo para asegurar que se ha completado el flujo plástico del material ensayado. La dureza se define como la presión de contacto entre la esfera y la muestra.

2.- Ensayo Rockwell: El ensayo Brinell no permitía realizar medidas sobre aceros templados y para cubrir esta laguna apareció en el mercado la máquina Rockwell, en 1924. Para obtener el número Rockwell existen varios tipos de penetradores, siendo el más habitual el de forma cónica con abertura de 120° rematado por una esfera de 2 mm de radio. En este método la carga se aplica en dos etapas; en primer lugar actúa una precarga de 10 Kg y, a continuación, una carga mayor (60, 100 ó 150 Kg), midiéndose la dureza en función de la diferencia entre las profundidades de penetración en las dos etapas.

3.- Ensayos Vickers y Knoop: Los penetradores empleados en estos ensayos son de diamante y tienen forma piramidal, siendo el método de aplicación de la carga similar al del ensayo Brinell, así como la definición de la dureza.

La diferencia fundamental entre los métodos que emplean un penetrador piramidal y el de Brinell radica en que para los primeros todas las huellas son geométricamente semejantes, con independencia de su tamaño, mientras que para el penetrador esférico no lo son. De la semejanza geométrica de las huellas piramidales se sigue la semejanza de las distribuciones de tensiones bajo carga y, en primera aproximación, se puede demostrar aplicando análisis dimensional, como hace Mott [84], que el valor de la dureza resulta independiente de la carga aplicada. Este hecho, que no es privativo de los penetradores

piramidales ya que, por ejemplo, también se produce para los cónicos empleados por Ludwik [84] y para los doblemente cónicos, justifica que los métodos Vickers y Knoop sean de mayor interés que el Rockwell o el Brinell.

En lo que sigue se va a prestar mayor atención al método Vickers, ya que esta técnica ha sido la empleada en el desarrollo de la parte experimental del presente trabajo, si bien algunas de las conclusiones que se obtengan también serán de aplicación para otras medidas de dureza.

2.1.2 El ensayo Vickers

El penetrador Vickers se utilizó por primera vez en 1922 por Smith y Sandland, tomando su nombre de la firma que posteriormente desarrolló el método, Messrs. Vickers-Armstrong Ltd. El penetrador tiene forma de pirámide regular de base cuadrada en la que el ángulo formado por dos caras opuestas es de 136° . La elección de este ángulo se realizó por analogía con el ensayo Brinell: en este método el diametro de la huella debe estar comprendido entre $0.25D$ y $0.5D$, siendo D el diametro del penetrador. El ángulo formado por las tangentes a la esfera trazadas por los puntos de una circunferencia cuyo diametro coincida con el valor medio de los dos anteriores, $0.375D$, es, precisamente, 136° (figura 2.1.a). De acuerdo con lo anterior, el ángulo entre dos aristas de la pirámide será $148^\circ 6' 42''$. Con esta geometría (figura 2.1.b), es posible establecer las siguientes relaciones:

$$h = d/7 \quad (2.1)$$

$$\text{Area de la base} = a^2 = d^2/2 = \text{sen } 68^\circ \times \text{Area lateral} \quad (2.2)$$

que más adelante serán aplicadas.

Las especificaciones que ha de cumplir el penetrador son muy estrictas; en concreto, las normas ASTM exigen que el ángulo entre caras no difiera de 136° en más de $30'$, que las cuatro

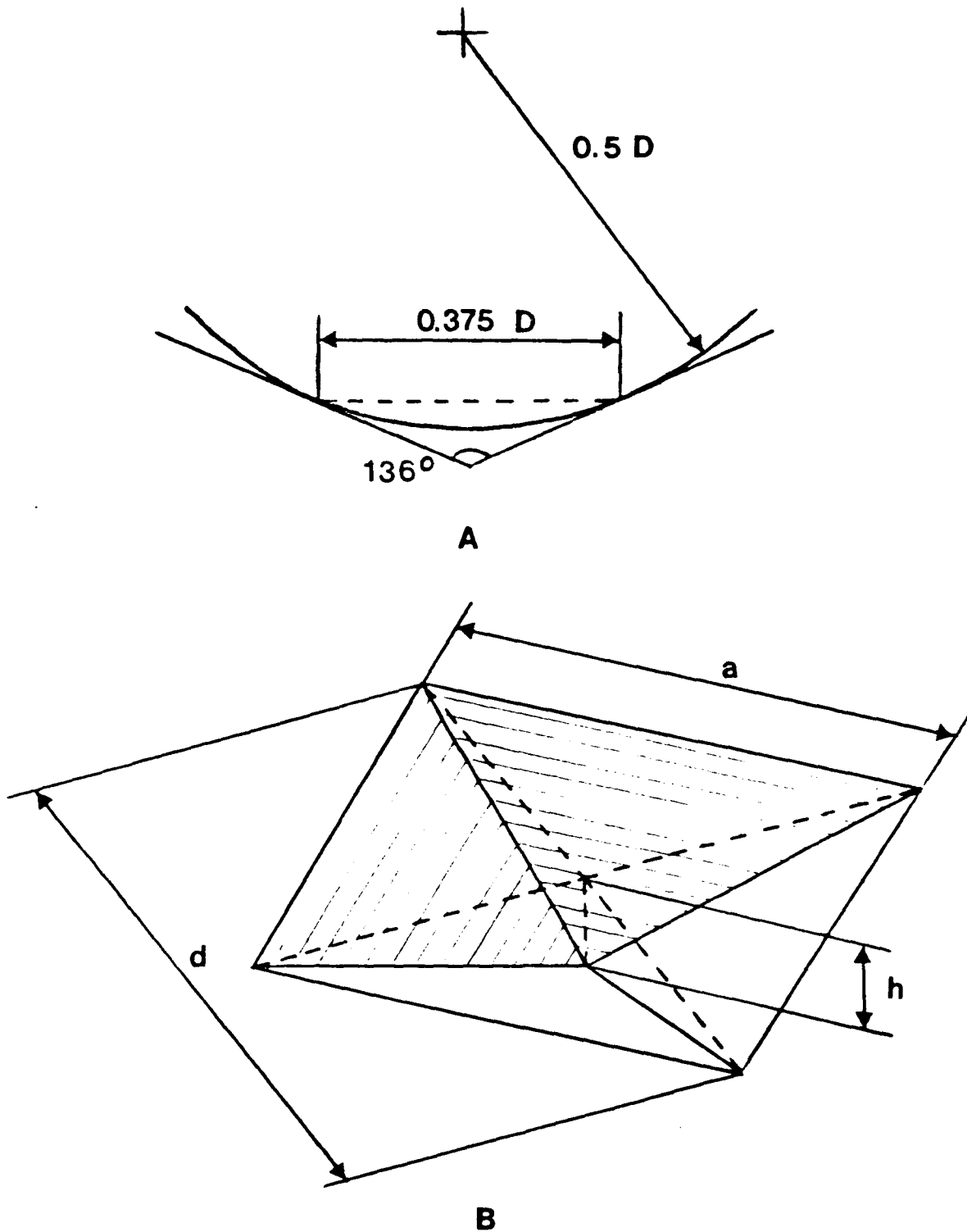
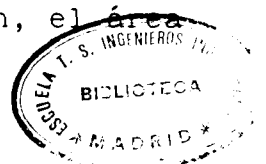


Figura 2.1: Geometría de la pirámide Vickers: a) elección del ángulo. b) Perspectiva axonométrica isométrica de una huella donde se indica la notación que se empleará en este trabajo.

caras se unan en un punto y que cualquier defecto del diamante sea menor que el 5% de la diagonal de la impresión que produce, según indica Mott [84].

Para realizar la medida, este penetrador se hace incidir perpendicularmente sobre la superficie de la muestra a ensayar bajo la acción de una carga constante y con una velocidad controlada. Si la punta de la herramienta es geométricamente perfecta, cuando el penetrador entra en contacto con el material la presión se hace infinitamente grande, de modo que, incluso para cargas muy pequeñas, vence instantáneamente la tensión superficial y la pirámide se introduce en la muestra. Conforme el penetrador vaya profundizando en el material, aumentará el área de contacto y, por tanto, disminuirá la presión ejercida, continuando este proceso hasta que la presión se iguale con la reacción de la muestra y se alcance el equilibrio. Precisamente, el valor de esta presión de equilibrio es el que se asigna a la dureza del material. Cuando se retira el penetrador, el material recuperará elásticamente parte de la deformación, apareciendo una impresión residual en el mismo, cuyas dimensiones se utilizan para determinar el valor de la dureza. De este modo, la dureza se debe a la suma de los efectos elásticos y plásticos producidos en el material por la presión en el proceso de carga y la recuperación en la descarga. Las dimensiones de la huella deben quedar determinadas por las propiedades mecánicas del material, que a su vez vienen dadas por la microestructura de éste, que, en último término, es el factor que controla el proceso de deformación.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, Sargent y Page [105] definen la dureza como la presión media ejercida sobre el área de contacto del penetrador con la superficie de la muestra cuando la carga está aplicada y el penetrador en reposo. La dificultad fundamental que surge al intentar aplicar esta definición estriba en medir el área de contacto bajo carga a partir de las dimensiones de la huella obtenida tras la recuperación elástica ya que, debido a esta recuperación, el área



lateral de la impresión residual no coincidirá con el área de contacto en equilibrio. Los estudios sobre la deformación y posterior recuperación bajo penetradores cónicos de Stilwell y Tabor [110] y bajo penetradores piramidales de Lawn y Howes [64] demuestran que las dimensiones de la proyección de la huella sobre la superficie de la muestra permanecen prácticamente invariables mientras que no sucede lo mismo para su profundidad. Esto justifica que se emplee la diagonal de la base de la huella, d , para calcular la dureza. Utilizando la definición de dureza y la relación geométrica (2.2), se tiene:

$$H = \text{carga aplicada} / \text{área de contacto} = 2 \operatorname{sen} 68^\circ P / d^2 \quad (2.3)$$

donde H representa la dureza Vickers y P la carga aplicada.

Para terminar con este apartado, es importante señalar que, a pesar de su aparente sencillez, el problema de determinar la distribución exacta de tensiones bajo el penetrador para los distintos materiales no está resuelto de una forma satisfactoria. Como consecuencia de ésto, no se dispone de una ecuación que relacione las propiedades mecánicas con la dureza para un espectro amplio de materiales. En concreto, estas relaciones no están estudiadas para polímeros, lo cual es una de las razones de la elección del presente tema de investigación.

2.1.3 Microdureza Vickers

Según se indica en el Metals Handbook [82], las cargas aplicadas en los aparatos Vickers convencionales varían de 1 a 120 Kg, siendo los valores normalizados de 5, 10, 20, 30, 50, 100 y 120 Kg, aunque no suelen emplearse cargas superiores a 50 Kg. Estas cargas no son adecuadas para trabajar en determinadas circunstancias debido al tamaño de las huellas que producen, tanto por su extensión superficial como por su profundidad. En cuanto a la inadecuación de la extensión superficial se pueden mencionar, a título de ejemplo, piezas de tamaño reducido y zonas de área pequeña de aleaciones, como pueden ser constituyentes individuales o inclusiones, cuyas dimensiones no pasan de algunas

micras. Respecto a la profundidad, cabe citar los recubrimientos cuyo espesor no supera la profundidad de una huella producida con una carga de 1 Kg. Las cargas elevadas tampoco se pueden emplear cuando se trabaja sobre materiales frágiles, ya que deformaciones severas pueden dar lugar a la aparición de grietas que falsearían las medidas. Para medir la dureza en estos casos se han desarrollado unos aparatos especiales que están diseñados para trabajar con cargas menores que las convencionales, de 1 g en adelante, conocidos como microdurómetros. Al resultado de la medida realizada con estos aparatos se le llama microdureza, siendo el caracter distintivo de esta técnica la pequeñez, tanto de las cargas empleadas como de las huellas. Esta pequeñez, cuando se trabaja con muestras grandes, hace que este tipo de ensayo se pueda considerar como no destructivo.

Diversos autores han intentado establecer una delimitación tajante del campo de aplicación de la microdureza en función de la carga aplicada. Así, en el Metals Handbook [82] se defiende que el resultado de medir con cargas inferiores a 1 Kg se debe llamar microdureza. Bückle [27] habla de una división más amplia, distinguiendo tres campos en la dureza Vickers: microdureza, para $1 \text{ g} < P < 200 \text{ g}$; dureza con carga reducida, $200 \text{ g} < P < 10 \text{ Kg}$ y macrodureza o dureza clásica, para $P > 10 \text{ Kg}$. Evidentemente, a pesar de las razones que a veces se dan, estas divisiones adolecen de cierta arbitrariedad. En lo que sigue, siempre que se hable de microdureza se ha de entender que el aparato empleado para medir es uno de los que están diseñados para trabajar con cargas pequeñas.

La técnica de medida de microdureza es especialmente sensible a muchos factores que pueden ser fuente de error. A continuación se mencionan los más importantes:

La observación de la fórmula (2.3) muestra que para que el resultado de la medida sea correcto, es fundamental que:

- 1.- El ángulo formado por las caras de la pirámide sea de

136° ($\pm 0'5$).

2.- El valor de la carga aplicada coincide con el nominal. Además, hay que tener presente que cuando la carga es pequeña la microdureza depende de aquélla, situación que no se produce para cargas grandes.

3.- La diagonal se mida con exactitud. Como se recoge en el texto de Sommerfeld [108], la resolución de un objetivo viene limitada por su apertura numérica, A.N., por medio de la fórmula:

$$\text{resolución} = 0'61\lambda/\text{A.N.} \quad (2.4)$$

donde λ representa la longitud de onda de la luz empleada para iluminar la muestra. Ya que las aperturas numéricas de los objetivos 100x y 500x oscilan entre 0'2 y 0'6 y la longitud de onda promediada para la luz blanca es del orden de 550 nm, la resolución de los objetivos variará entre 0'5 y 1'5 μm . A este error hay que añadir los debidos a otros factores (ocular, estado de la superficie, condiciones personales del observador, etc.) que hacen que se pueda considerar como normal un error de 1 μm en la lectura. Un método adecuado para reducir la importancia relativa de estos errores es trabajar con la mayor carga compatible con las dimensiones de la probeta.

Otros factores relativos a las condiciones de medida, que también hay que tener presentes, son:

1.- Las vibraciones son una causa importante de la obtención de resultados incorrectos. Estas vibraciones pueden proceder de diversas fuentes, motores funcionando en las proximidades del aparato de medida, golpes bruscos, portazos, paso de vehículos por las cercanías del lugar donde se mide o, incluso, el leve movimiento del aparato al levantar manualmente la carga. Como curiosidad cabe citar el trabajo de Hundy [55], en el que se estudia la influencia de la caída de un objeto pesado sobre el suelo del laboratorio durante el intervalo de medida.

Los errores debidos a las vibraciones se pueden evitar montando el aparato sobre una plancha de goma colocada sobre la superficie de una mesa adecuada y dotándolo de un sistema automático para retirar la carga.

2.- El tiempo de aplicación de la carga ha de ser lo suficientemente amplio para permitir que se alcance el equilibrio del penetrador. Mott [84] recomienda tiempos de 5 a 10 s cuando se trabaja sobre metales y hasta de 60 s para otros materiales. En cualquier caso, hay que procurar que la duración de la medida sea la menor posible para evitar las consecuencias negativas de las vibraciones.

3.- La velocidad de caída del penetrador debe ser pequeña en la medida de lo posible. Los límites superiores que dan diversos autores oscilan entre los 50 $\mu\text{m/s}$ de Girschín [51] y los 10 $\mu\text{m/s}$ de Bückle [27].

Además, hay que considerar también otras circunstancias relativas a la probeta que se va a ensayar, entre las que cabe citar:

1.- Estado superficial: la superficie sobre la que se ha de medir tiene que estar razonablemente pulida y ser paralela a la de apoyo. Si se aplica un pulido mecánico a las muestras hay que tomar precauciones ya que, como indica Muñoz del Corral [85], puede aparecer una capa endurecida superficial de espesor importante, como, por ejemplo, de 30 μm para el aluminio según Mott [84].

2.- Conviene evitar que las huellas estén demasiado próximas entre sí y que queden muy cercanas al borde de la probeta. Por otra parte, ésta ha de ser lo suficientemente gruesa para que las medidas no se vean afectadas por el substrato sobre el que se coloca.

Si se controlan todas estas circunstancias, Mott [84]

sugiere que es posible alcanzar en las medidas una precisión superior al 5%, que se puede considerar como aceptable.

2.2 Relación entre microestructura y comportamiento mecánico de polímeros

La característica fundamental de las moléculas de los polímeros es estar formadas por unidades que se repiten, unidas entre si por enlaces covalentes, alcanzando longitudes que oscilan entre 10^3 y 10^5 Å. Debido a su gran tamaño, estas macromoléculas poseen una gran flexibilidad interna, lo que les permite adoptar un número enorme de conformaciones, resultando las propiedades físicas de los polímeros en estado sólido muy distintas de las de los materiales formados por moléculas sencillas. Las propiedades físicas de los polímeros no solo vienen determinadas por la naturaleza química de sus moléculas, sino que además dependen fuertemente de la organización supramolecular y, por esta razón, es necesario conocer la estructura de los materiales polímeros cuando se pretende estudiar sus propiedades. A continuación se comenta brevemente la estructura de los polímeros semicristalinos por ser éste el grupo al que pertenecen los materiales que se estudian en esta Tesis.

Como característica más importante de las macromoléculas de los polímeros semicristalinos hay que citar su alta regularidad estructural cuando aquéllas son lineales o ligeramente ramificadas. Cuando un material de este tipo se solidifica en condiciones adecuadas, las macromoléculas pueden adoptar disposiciones tridimensionales ordenadas, típicas del estado cristalino. El estado cristalino en polímeros es muy diferente del correspondiente a los sólidos de bajo peso molecular debido a que el primer tipo de materiales nunca alcanza la cristalinidad completa, de modo que con la fase cristalina coexiste otra amorfa. La presencia de estas dos fases se puede detectar por difracción de rayos X, ya que en los difractogramas resultantes aparecen picos estrechos y nítidos asociados a las estructuras ordenadas junto con halos difusos debidos a la fase amorfa, como se puede ver en la figura 2.20.c del texto de Alexander [5]. De estos estudios es posible, además, obtener información sobre las dimensiones de los cristalitos, que resultan ser de unas pocas centenas de Å, varios órdenes de magnitud menores que la longitud

de la cadena. Estos resultados se intentaron explicar mediante el modelo micelar que postulaba que cada cadena pasaba a través de varias zonas ordenadas, donde se empaquetaban densamente segmentos de algunas cadenas, y por zonas amorfas, donde las cadenas se disponían al azar (figura 2.2.a). Esta teoría, que justificaba los resultados anteriores, no podía explicar de forma satisfactoria la aparición de superestructuras más complejas como, por ejemplo, las esferulitas, ni la formación de monocristales a partir de disoluciones diluidas, como señaló Keller [60], siendo, por tanto, abandonada y sustituida por el modelo del plegamiento molecular.

En este modelo, los cristalitos aparecen como laminillas cuyos espesores, según Mandelkern [68], oscilan desde 100 hasta más de 1000 Å, donde las moléculas se disponen perpendicularmente a la laminilla y se pliegan para reentrar en ella. Keller [61] piensa que las moléculas reentran en las laminillas en posiciones adyacentes (figura 2.2.b), pero este modelo no puede explicar la velocidad de crecimiento de los cristalitos, como señalan Flory y Yoon [45], ni los resultados de experimentos de dispersión de neutrones por mezclas de polímeros deuterados y protonados, según apunta Calvert [30]. De hecho, Flory y Yoon [46,122] han demostrado que, para el polietileno, no más del 20% de las moléculas reentran en posiciones adyacentes.

En el modelo de plegamiento molecular con reentrada no adyacente, las regiones amorfas están atravesadas por segmentos de las cadenas poliméricas ovillados que abandonan una laminilla y entran en otra o en la misma, disponiéndose al azar y entrecruzándose. Como consecuencia de ésto las laminillas quedan unidas entre si por las moléculas interconectantes y por los entrecruzamientos físicos que aparecen en las regiones amorfas. La transición de las regiones ordenadas a las isótropas no se produce de una forma abrupta, apareciendo una región interfacial en los planos basales de las laminillas donde el orden se disipa (figura 2.2.c). La cantidad de polímero que ocupa las regiones interfaciales es importante; así, de acuerdo con Mandelkern [68],

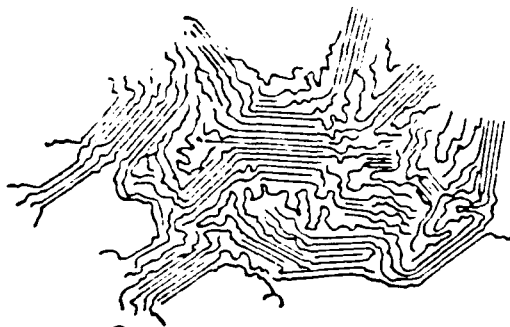
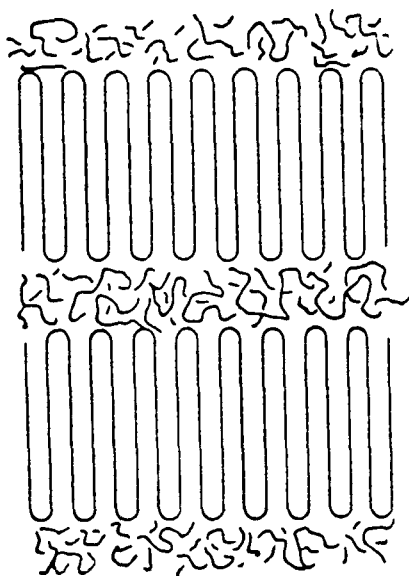
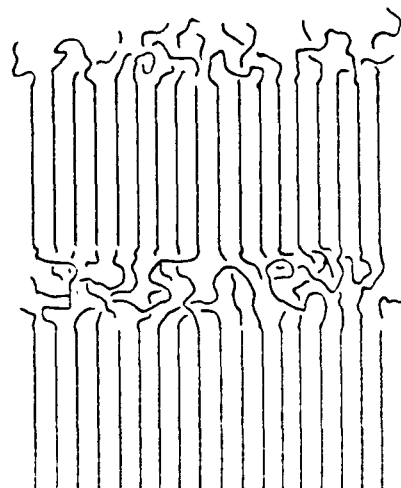
**A****B****C**

Figura 2.2: Representación esquemática de la organización molecular de los polímeros según los modelos micelar (A), de plegamiento molecular con reentrada adyacente (B) y con reentrada no adyacente (C). Las figuras se reprodujeron de las referencias [25] y [45].

para polietilenos de bajo peso molecular es menor o igual al 5% y cuando los pesos moleculares son altos es del orden del 10%.

Otra de las características que diferencian los cristales de sólidos de bajo peso molecular de las regiones ordenadas de polímeros es la enorme anisotropía de las fuerzas de cohesión. Así, mientras que los enlaces que aparecen en la dirección de la cadena son covalentes, los normales a la cadena son debidos a puentes de hidrógeno, dipolos moleculares o fuerzas de Van der Waals. Para cuantificar de alguna forma esta anisotropía, se pueden considerar los valores de las energías de activación para la ruptura de estos enlaces que, según indica Wunderlich [121], son: fuerzas de Van der Waals, de 0.2 a 4 KJ/mol, puentes de hidrógeno y dipolos moleculares, de 4 a 50 KJ/mol, y enlaces covalentes, 420 KJ/mol. Este hecho, que no tiene paralelo en otros tipos de materiales, es el responsable de que los mecanismos de deformación estudiados para éstos no sean aplicables cuando se trabaja sobre polímeros.

Como consecuencia del diferente empaquetamiento de las moléculas en las regiones cristalinas, interfaciales y amorfas, las propiedades de estas regiones serán distintas. Esto implica que el comportamiento de un polímero vendrá determinado no solo por su fórmula química sino además por su estructura, concepto en el que se incluye la extensión de la cristalinidad, tamaño y distribución de tamaños de las regiones amorfas y de los cristalitos y la organización de éstos en niveles superiores. Todas estas variables, como señala Fatou [37], vienen condicionadas por el peso molecular y su distribución y por la regularidad de la cadena, así como por la historia térmica (condiciones de cristalización, efectos de templado,...).

Para comprender cómo los parámetros estructurales afectan a las propiedades mecánicas de un polímero se va a considerar, en primer lugar, cómo varía el comportamiento mecánico de un polímero completamente amorfo con la temperatura. Al estudiar el módulo resultante de un ensayo de duración fija para un polímero

amorfo en función de la temperatura, aparecen cuatro regiones diferentes (figura 2.3.a), como se indica en diversos textos y trabajos, entre los que se pueden citar el de Aklonis y otros [3], el de Ward [119] o el de Gilbert y otros [49]:

- Estado vítreo: Para temperaturas suficientemente bajas, el módulo resulta prácticamente constante (del orden de 1 GPa), estando este valor relacionado con movimientos de grupos locales del esqueleto molecular y de grupos laterales. Al ir aumentando la temperatura, va creciendo de forma muy limitada la movilidad molecular, lo que implica un descenso del módulo muy poco acusado. Un segundo efecto del aumento de la temperatura es permitir reorganizaciones locales térmicamente activadas en las moléculas, produciendo una caída adicional en el módulo (transiciones secundarias).

- Transición vítrea: Aumentando más la temperatura, aparece un intervalo estrecho en el que el módulo cae abruptamente de 1 GPa a 1MPa, aproximadamente. Al alcanzar estos valores de la temperatura, la amplitud de los movimientos vibracionales y rotacionales de los segmentos moleculares crece, pudiendo esta energía superar la barrera de potencial para la rotación y el desplazamiento de los segmentos, lo que justifica la disminución del módulo. Este intervalo puede tener una amplitud de 5 a 20°C.

- Comportamiento tipo caucho: Al seguir aumentando la temperatura, se estabiliza de nuevo el módulo, que viene determinado por la deformación de la red como conjunto, limitada por los entrecruzamientos, bien de tipo físico o químico. En este estado el material admite grandes deformaciones elásticas recuperables.

- Régimen de flujo viscoso: Para temperaturas lo suficientemente altas y cuando los entrecruzamientos son de tipo físico, es posible un deslizamiento relativo de las moléculas entre si, que se mueven como si reptaran a lo largo del tubo formado por las moléculas vecinas (modelo propuesto por De Gennes

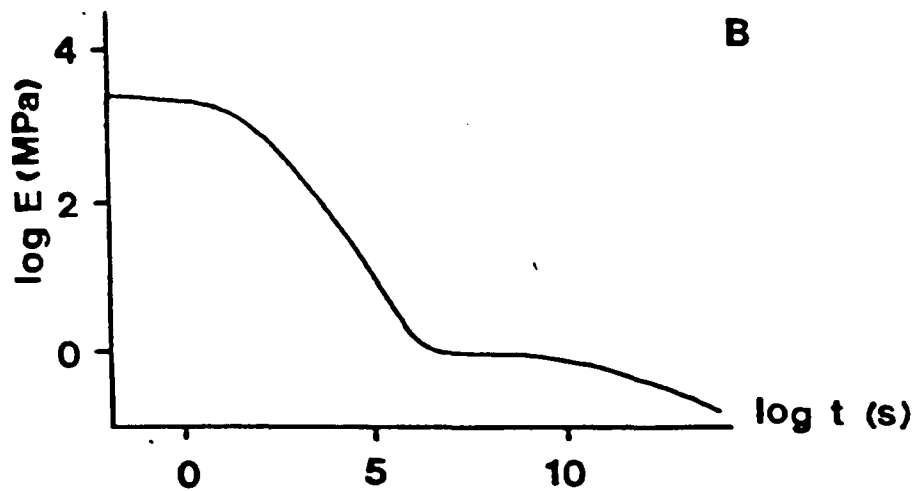
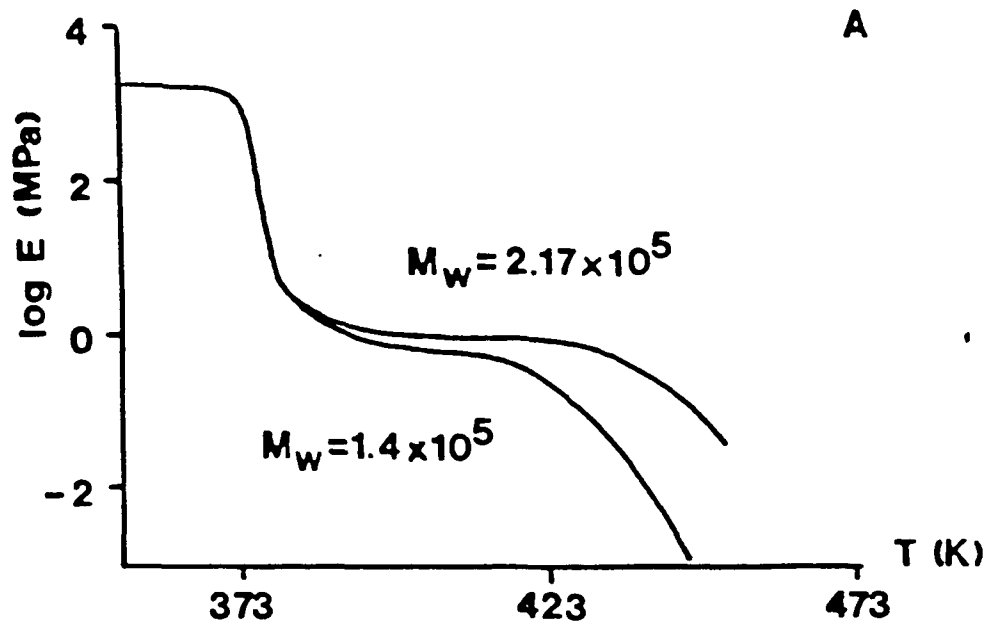


Figura 2.3: Variación del módulo de dos muestras de poli (metacrilato de metilo) de diferente peso molecular con la temperatura (A) y de una muestra de poli (estireno) con el tiempo (B). Las figuras están tomadas de las referencias [3] y [49]

[48]) fluyendo el polímero como un líquido de gran viscosidad, y apareciendo deformaciones no recuperables. Cuando la temperatura continúa ascendiendo es posible llegar a la degradación térmica del polímero. Si los entrecruzamientos fueran de tipo químico no aparecería la zona viscosa antes de la degradación.

En los párrafos precedentes se ha considerado la dependencia del módulo de un polímero amorfo respecto a la temperatura, supuesta constante la duración del ensayo. El comportamiento mecánico de un polímero también se ve afectado por el tiempo que dura la sollicitación a la que se le somete. Esto se debe a que cada uno de los movimientos, locales o de la cadena como conjunto, presenta un tiempo de retardo característico para una temperatura dada. Así, cuando la duración de la medida es pequeña frente al menor de los tiempos de retardo, el polímero presentará valores del módulo característicos del estado vítreo, pero si se alarga la duración del ensayo sin variar la temperatura, puede comportarse como un caucho e, incluso, para tiempos lo suficientemente largos, puede llegar a alcanzar el flujo viscoso. Dicho de otro modo, al estudiar la dependencia del módulo respecto del tiempo, a temperatura constante, aparecen de nuevo las cuatro regiones características antes descritas.

Una prueba del grado de conocimiento cuantitativo que se tiene acerca del comportamiento mecánico de los polímeros amorfos es que, a partir de la teoría del volumen libre, Willians, Landel y Ferry [120] llegaron a obtener una ecuación general que permite relacionar los valores del módulo a distintas temperaturas y frecuencias.

Dentro de este cuadro se puede estudiar cómo influyen sobre el comportamiento mecánico de un polímero amorfo el peso molecular y el número de entrecruzamientos: a temperaturas inferiores a la de la transición vitrea, T_g , el módulo no se ve afectado por estas variables ya que, como se ha comentado, el comportamiento mecánico en estas condiciones viene regulado por movimientos locales de segmentos de la cadena. A temperaturas

superiores a la T_g , la región del estado caucho se extiende sobre un intervalo mayor al aumentar el peso molecular y, además, el módulo toma un valor más elevado (figura 2.3.a). Esto se debe a que el número de entrecruzamientos físicos por unidad de volumen crece al aumentar el peso molecular ya que es menor el número de extremos de cadena por unidad de volumen; dicho de otro modo, es menor el volumen libre (volumen disponible para saltos conformacionales) y, por tanto, también lo es la movilidad de las cadenas a una temperatura dada. Estos entrecruzamientos físicos restringirán temporalmente el movimiento molecular, apareciendo al cabo de un periodo más o menos largo el flujo viscoso. Si en el material que se estudia existen además entrecruzamientos químicos, éstos evitarán la aparición de la zona de deformaciones irreversibles, la de flujo viscoso, debido a su naturaleza permanente.

Cuando se consideran polímeros semicristalinos la situación es diferente, ya que no se dispone de un conocimiento tan completo del comportamiento mecánico de los mismos. En líneas generales, se puede decir con Nielsen [87] que el aumento de la cristalinidad para un polímero dado lleva implícito el crecimiento del módulo a temperaturas superiores a la T_g por dos razones: en primer lugar, porque los cristalitos actúan como entrecruzamientos dentro de las regiones amorfas y, en segundo lugar, porque el módulo de los cristalitos es mayor que el de las zonas isotrópicas, debido a que el empaquetamiento de las regiones cristalinas es más compacto que el de las amorfas. Cuando se trabaja a temperaturas inferiores a T_g , la cristalinidad no afecta prácticamente al módulo porque el valor de éste para las zonas amorfas es, en estas condiciones, aproximadamente igual al de los cristalitos.

En este tipo de materiales también aparecen las cuatro regiones características que se comentaban con anterioridad, si bien, como indica Ward [119], no están tan claramente definidas como en los polímeros amorfos; así, la transición vítrea resulta más ancha y la caída del módulo asociada a esta transición menos

acusada. En cambio, aparece un nuevo conjunto de transiciones relacionadas con la fase cristalinas, siendo la más importante la fusión. Al alcanzar la temperatura de fusión, T_m , se produce una transición de primer orden y las estructuras cristalinas ordenadas pasan a un estado desordenado, similar a un líquido; por encima de esta temperatura el comportamiento coincide con el de un polímero amorfo.

2.3 Poliolefinas

Son termoplásticos que resultan de la polimerización de las α -olefinas. Las poliolefinas más importantes son el polietileno (PE) y el polipropileno (PP). Para hacerse una idea de la importancia industrial de estos materiales, basta con observar que, según datos de la ANAIP para los años 1984 y 1985, tanto en cantidad como en valor, la producción de estos materiales supuso, aproximadamente el 50% de la producción total española de materias plásticas. Además, de acuerdo con la misma fuente, se puede comprobar que la tasa de aumento para el período considerado de las producciones de estas poliolefinas es superior al del conjunto de los materiales plásticos.

A este interés comercial hay que añadir que el polietileno es, estructuralmente, el más sencillo de todos los polímeros, lo que hace que sea el sistema de partida para estudiar las propiedades de este tipo de materiales. De hecho, el polietileno es, con diferencia, el polímero que más se ha investigado.

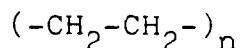
A continuación, se van a indicar algunas propiedades, así como el procedimiento de fabricación y ciertas aplicaciones del polietileno y del polipropileno, por ser estos materiales los que se utilizarán para el desarrollo del trabajo experimental en esta Tesis.

2.3.1 Polietileno

Para la redacción de este apartado de la Tesis se han consultado los trabajos de Aggarwal [2], Brydson [25], Ramos Carpio [99], Platzer [97], Billmeyer [19], Fatou [37,38], Choy y

Leung [32] y Mandelkern [68].

El polietileno, que fue el primer polímero comercial producido (1939), se descubrió accidentalmente en los laboratorios de la ICI en 1933 [19]. Este material se obtiene por polimerización del etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) y su fórmula química es:



El monómero se obtiene por cracking o pirólisis a partir de hidrocarburos procedentes del gas natural, de subproductos gaseosos de las refinerías de petróleo, de fracciones de petróleo, de carbón o de subproductos gaseosos de los hornos de cock [38].

Los procesos industriales de polimerización más importantes, que difieren entre si en las condiciones de presión y temperatura y en los catalizadores utilizados, son [25,19,38]:

- Proceso ICI (alta presión): fue el proceso que se empleó para fabricar todo el polietileno hasta mediados de los cincuenta. Se trabaja con presiones que van de 1000 a 3000 atm, a temperaturas comprendidas entre 100 y 200°C y se utilizan iniciadores de tipo radical (oxígeno, peróxidos de benzoilo y dietilo, hidroperóxidos y azocompuestos). Debido al elevado calor de reacción es necesario adoptar precauciones especiales con objeto de evitar explosiones. Como características más señaladas del producto que se obtiene por este procedimiento hay que destacar su peso molecular reducido y el alto número de ramificaciones.

- Proceso Ziegler: se utilizan catalizadores de coordinación en suspensión lo que permite trabajar en condiciones menos rigurosas (entre 1'5 y 2 atm y entre 50 y 75°C). Los polietilenos resultantes presentan densidades intermedias y es posible, variando las condiciones o los catalizadores, obtener una amplia gama de pesos moleculares.

- Proceso Phillips: con este proceso se logran polietilenos de mayor densidad que con el anterior empleando presiones comprendidas entre 28 y 35 atm, temperaturas entre 120 y 160°C y como catalizadores, óxidos de cromo soportados sobre sílice o sílice-alúmina. La polimerización se realiza en disolución utilizándose como disolvente ciclohexano o isooctano. Una característica importante de los polietilenos obtenidos por este procedimiento es su alta linealidad.

- Proceso Standard Oil: es otro proceso que conduce a polietilenos de alta densidad. El catalizador está formado por MoO_3 y Al_2O_3 y se trabaja con presiones que van de 35 a 100 atm y a temperaturas comprendidas entre 200 y 300°C.

Además de los polietilenos convencionales se fabrican copolímeros de etileno. En los últimos años se han desarrollado procedimientos para obtener polietilenos con ramificaciones cortas y controladas copolimerizando etileno con C_{4-8} α -olefinas, principalmente buteno-1 y hexeno-1, utilizando procesos de baja presión similares a los anteriormente descritos y catalizadores de Ziegler-Natta [38,97]. Estos materiales se conocen como polietilenos lineales de baja densidad.

Las diferencias entre los pesos moleculares, distribución de éstos y estructura de la cadena (los polietilenos fabricados a alta presión son ramificados, mientras que los que se fabrican a baja presión son lineales) entre los productos resultantes de los procesos antes comentados se pueden observar en la tabla 2-1.

Debido a su regularidad molecular, polietileno puede cristalizar bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura. Cada una de las cadenas adopta una conformación planar en zig-zag, resultando el ángulo entre dos enlaces C-C de 109°30'. Las macromoléculas se organizan en las regiones ordenadas con estructura ortorrómbica (ver, por ejemplo, [19]) siendo los

TABLA 2-1

Propiedades moleculares de los diferentes polietilenos

	Baja densidad	Alta densidad	
	Proc. ICI	Proc. Ziegler	Proc. Phillips
Estructura	Ramificados (20-30 grupos etilo o butilo por 1000 C, algunas ramas largas)	Casi lineales (menos de 10 grupos etilo por 1000 C)	Lineal
Dobles enlaces/1000 C	<0'3	<0'2	<0'3
Pesos Moleculares			
$M_w \times 10^{-4}$	5-30	5-30	5-30
$M_n \times 10^{-4}$	1-4	0'5-1'5	0'5-1'5
M_w/M_n	2-50	4-15	4-15

(Datos procedentes de la referencia [2])

parámetros de la celdilla unidad (figura 2-4):

$$a = 7'40 \text{ \AA} \quad b = 4'93 \text{ \AA} \quad c = 2'53 \text{ \AA}$$

A partir de estos datos es posible calcular la densidad de la fase cristalina del polietileno; para ello basta con tener en cuenta que en cada celdilla hay dos grupos C_2H_4 y resulta:

$$\rho_{cr} = 2 \times 28 / (6'023 \times 10^{23} \times 7'40 \times 4'93 \times 2'53 \times 10^{-24}) = 1'007 \text{ g/cm}^3$$

Como muchos otros polímeros, el polietileno no presenta una única estructura cristalina (polimorfismo); así, bajo tensión la celdilla unidad es monoclinica y bajo la acción de presiones elevadas, hexagonal.

La presencia de irregularidades en la cadena tiene un efecto importante sobre la cristalinidad. La teoría de fusión de copolímeros de Flory [44] admitía como hipótesis la exclusión de las ramificaciones de las regiones ordenadas y, posteriormente, Alamo y otros [4] han demostrado, a partir de medidas de depresión del punto de fusión, que las ramas metilo entran en los cristallitos en condiciones de equilibrio, mientras que otros grupos más voluminosos lo hacen como defectos fuera del equilibrio. En un trabajo reciente, Pérez y otros [91] han comprobado por medidas de RMN que para una muestra de polibutadieno hidrogenado (que representa un modelo de copolímero de etileno) la razón de concentraciones de ramas etilo entre la fase cristalina y la fase amorfa es de 1:10. Este hecho limita de forma significativa el grado de cristalinidad y, en consecuencia, la densidad que pueden alcanzar los polietilenos ramificados.

Precisamente, esta última magnitud se utiliza para establecer una clasificación tecnológica de los polietilenos (ASTM D 1248-72). En la tabla 2-2 se recogen los valores de distintas propiedades físicas de los polietilenos en función de la densidad. En la tabla citada no se recogen las propiedades de los polietilenos lineales de baja densidad, que resultan

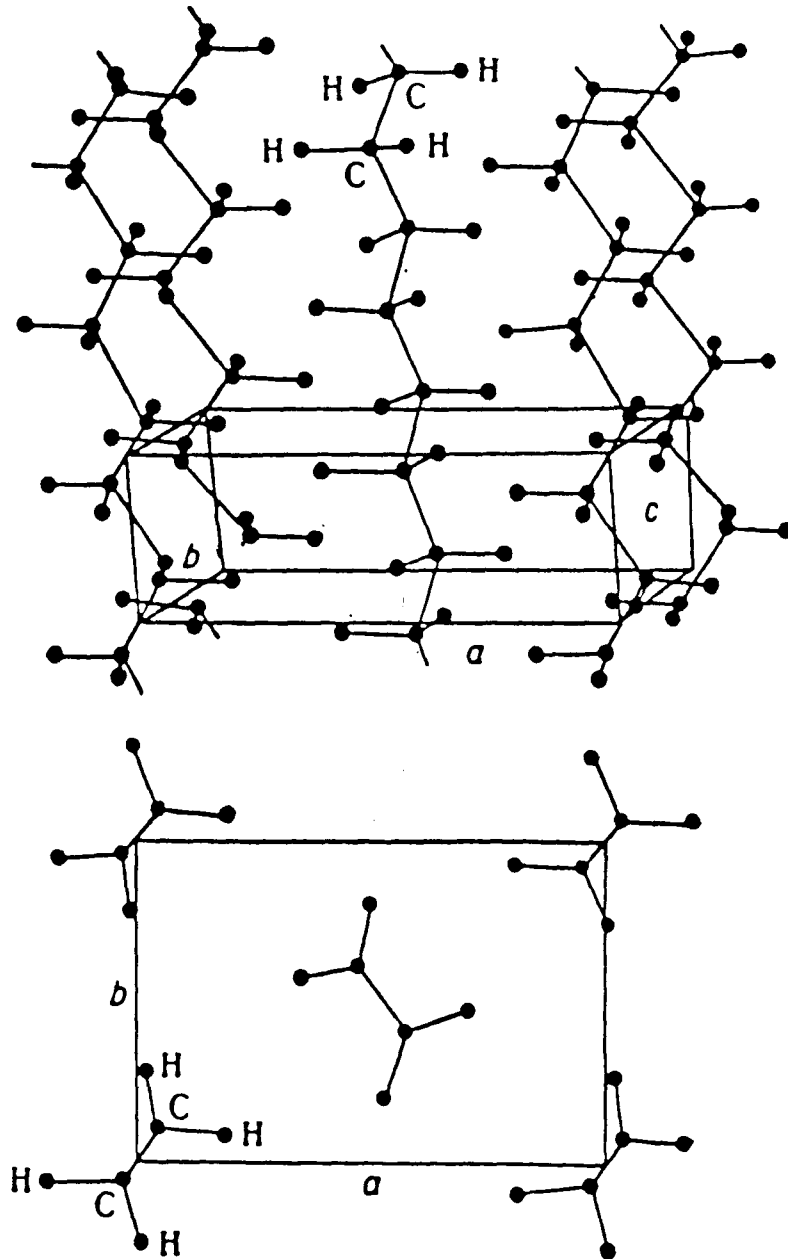


Figura 2.4: Disposición espacial de las moléculas de polietileno en la celdilla unidad. La figura está reproducida de texto de Perpechko [90-bis].

intermedias entre las de los de alta y baja densidad.

La propiedad química más importante del polietileno es su inercia [25,99,19,38]: no se conoce ningún disolvente a temperatura ambiente y, solo a temperaturas próximas a la de fusión, se disuelve en benceno, xileno, tolueno, tricloroetileno, tetracloruro de carbono, tetralina y decalina. Además, presenta una gran resistencia a los ácidos y a los álcalis. El polietileno envejece expuesto a la luz y al oxígeno por lo que se le suelen añadir aditivos antioxidantes y absorbentes de la radiación ultravioleta.

Todas las propiedades antes citadas, más el bajo costo del polietileno y su facilidad de procesado, determinan un conjunto muy amplio de aplicaciones, entre las que se pueden mencionar las siguientes [19,38]:

Por sus excepcionales propiedades eléctricas, se utiliza en el aislamiento de cables eléctricos para alta tensión, transmisiones submarinas y alta frecuencia. Además, proporciona protección mecánica a los cables, con las ventajas añadidas de ser químicamente inerte y muy ligero de peso.

Su inercia química hace, también, que el polietileno sea especialmente indicado para envases, tuberías, recipientes anticorrosivos (se puede utilizar para el ácido fluorhídrico), equipos de laboratorio, protección de artículos alimenticios, etc.

Sus propiedades mecánicas lo hacen un material muy adecuado para la fabricación de películas y láminas ya que, junto con una reducida densidad, presenta una flexibilidad elevada, una gran resiliencia y una notable resistencia al desgarró. Estas láminas son de gran utilidad para aplicaciones de empaquetado, en la agricultura (invernaderos, cubiertas, forros de tanques, canales, etc.), en la construcción y para uso doméstico (cortinas y manteles). El polietileno moldeado por inyección se utiliza

TABLA 2-2

Propiedades más importantes de los diferentes polietilenos.

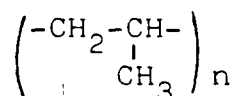
	Baja densidad	Media densidad	Alta densidad
Densidad (g/cm ³)	0'910-0'925	0'926-0'940	0'941-0'965
Temp. de fusión (°C)	108-126	126-135	126-136
T _g (K)	243	243	243
Calor espec. (cal/°Cg)	0'458	0'458	0'458
Conductividad térmica (cal/s.cm.°C)	8.10 ⁻⁴	8-11.10 ⁻⁴	1'1-1'25.10 ⁻³
Resistividad en volumen (cm)	10 ⁶	10 ⁸	10 ⁶
Permitividad (60-100 Hz)	2'25-2'35	2'25-2'35	2'30-2'35
Factor de disipa- ción (60-100 Hz)	5.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴
Rigidez dieléct- rica (MV/m)	700	700	700
Módulo elástico (MPa)	55'1-172	172-379	413-1034
Resistencia a la tracción (MPa)	15'2-78'6	12'4-19'3	17'9-33'1
Alargamiento a la rotura (%)	150-600	100-150	12-700
Resistencia al impacto (IZOD cm/kg/cm)	86	86	4'4-76
Módulo de Poisson	0'40	0'40	0'40
Dureza Shore D	44-48	45-60	55-70

también para la fabricación de utensilios domésticos (menaje y vajillas), juguetería, para decoración y piezas para la industria.

2.3.2 Polipropileno

En la redacción de este apartado se han utilizado los trabajos de Bello [18], Billmeyer [19] y Brydson [25].

En 1954, Natta obtuvo polímeros de alto peso molecular a partir de α -olefinas utilizando catalizadores de coordinación. Entre ellos, el de mayor interés comercial es el producto resultante de la polimerización del propileno ($\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$), que se denomina polipropileno y tiene por fórmula química:



El monómero se obtiene a partir del petróleo y se polimeriza por un sistema similar al empleado en la fabricación del polietileno lineal y con las mismas instalaciones ligeramente modificadas, lo que permite una gran flexibilidad en la utilización de éstas.

Una diferencia fundamental entre el polipropileno y el polietileno es la existencia para el primero de ellos de tres configuraciones diferentes (disposiciones espaciales de átomos en la molécula que no se pueden transformar entre si por rotación alrededor de los enlaces), las formas isotáctica, sindiotáctica y atáctica (figura 2.5). De estas formas, solamente la isotáctica se utiliza industrialmente, ya que la regularidad estructural de la molécula permite la cristalización, obteniéndose un producto con numerosas aplicaciones. La estereorregularidad del polipropileno nunca es completa, si bien se aproxima bastante ya que el grado de isotacticidad oscila entre el 95 y el 98%. En lo que sigue solamente se hablará de este tipo de polipropileno por ser el único con interés comercial y por ser uno de los materiales estudiados en esta Tesis.

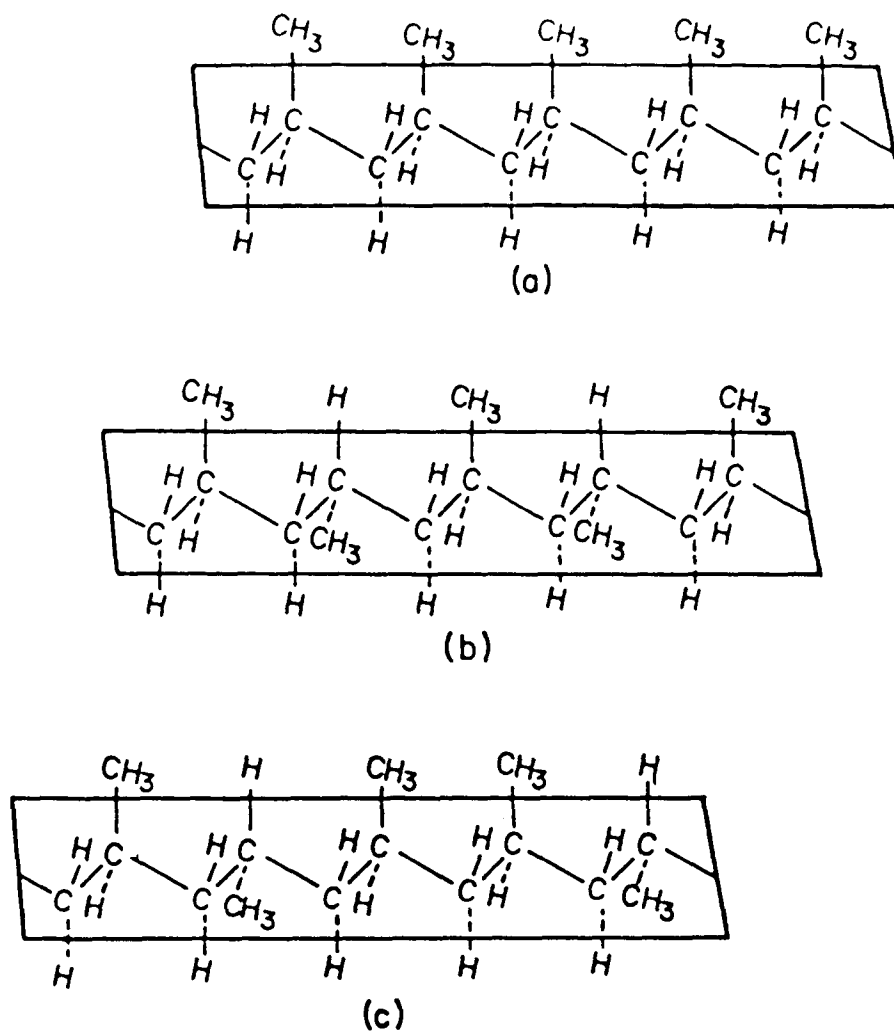


Figura 2.5: Configuraciones de las moléculas de polipropileno:
 a) isotáctica, b) sindiotáctica y c) atáctica. Por
 comodidad, las moléculas aparecen representadas con
 estructura planar. La figura está reproducida de
 [18]

Como consecuencia del impedimento estérico que supone la presencia de los grupos metilo laterales, las cadenas de polipropileno isotáctico no pueden adoptar una estructura planar, presentando conformaciones helicoidales en las que cada hélice contiene tres unidades monoméricas.

En la tabla 2.3 se recogen las principales propiedades del polipropileno isotáctico. Si se comparan con las del polietileno lineal se observan las siguientes diferencias:

- Su densidad es menor que la del polietileno y sus características mecánicas son algo mejores, de modo que resulta ser un material con una relación resistencia-peso muy ventajosa.

- Su mayor temperatura de reblandecimiento hace que el polipropileno pueda ser utilizado a temperaturas más elevadas que el polietileno. Debido a esta propiedad el polipropileno se puede emplear para la fabricación de equipos esterilizables o piezas para lavadoras automáticas.

- Como contrapartida, su mayor temperatura de transición vítrea hace que el polipropileno se vuelva frágil a una temperatura más elevada. Este problema se puede obviar copolimerizando, en bloque o al azar, etileno con propileno.

La propiedad química más importante del polipropileno es la inercia, como en el caso del polietileno, resultando soluble en los mismos disolventes. Su susceptibilidad a la oxidación es mayor que la de este último material, probablemente debido a la presencia de carbonos terciarios alternantes en la cadena principal. Como consecuencia de ésto es necesaria la adición de antioxidantes.

La mayor parte de la producción de polipropileno (algo más del 50%) se dedica a la fabricación de piezas inyectadas con importantes aplicaciones en la industria del automóvil. A partir

TABLA 2-3

Propiedades más importantes de los propilenos isotácticos

Densidad (g/cm^3)	0'900-0'910
Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	170
T_g (K)	255
Calor específico ($\text{cal/}^{\circ}\text{C.g}$)	0'462
Conductividad térmica ($\text{cal/s.cm.}^{\circ}\text{C}$)	$2'8 \cdot 10^{-2}$
Resistividad en volumen (.cm)	$10^{16}-10^{17}$
Permitividad (1 KHz)	$2'2-2'3$
Factor de disipación (60 Hz-100 MHz)	$3 \cdot 10^{-4}-1 \cdot 10^{-3}$
Rigidez dieléctrica (MV/m)	61
Módulo elástico (MPa)	1032-1720
Resistencia a la tracción (MPa)	29'3-38'6
Alargamiento a la rotura (%)	500-900
Resistencia al impacto IZOD (cm/kg/cm)	$2'2-1'2$
Módulo de Poisson	0'35
Dureza Shore D	70-80
M_n	38000-60000
M_w	220000-700000
M_w/M_n	5'6-11'9

de los filmes de polipropileno se obtiene un producto de propiedades similares a la celulosa regenerada (celofán), material cuyas aplicaciones vienen dadas por su transparencia, alta resistencia al calor y buenas características eléctricas.

Dada la gran similitud de las propiedades del polipropileno y del polietileno lineal, aquél podría sustituir a éste en sus aplicaciones, pero como el precio del polipropileno es mayor, solamente se utiliza cuando así lo exigen requerimientos especiales del producto terminado.

CAPITULO 3

3. CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS ESTUDIADOS3.1 Materiales y preparación de las láminas

Los polímeros empleados para el desarrollo de la parte experimental de esta Tesis fueron 23 poliolefinas comerciales procedentes de distintas firmas. Entre ellas había 14 polietilenos (5 de alta densidad, 7 lineales de baja densidad y 2 de baja densidad) y 9 polipropilenos isotácticos. Todos estos materiales se recibieron en granza, excepto el polietileno de alta densidad C-20 que se presentaba en polvo. Algunas características de estos productos, medidas por las técnicas que más adelante se describen, se recogen en la tabla 3-1.

En lo que sigue, cada uno de estos materiales se identificará utilizando el convenio que a continuación se indica: los polietilenos de alta densidad se representarán por las letras HDPE, los de baja densidad, por LDPE, los lineales de baja densidad, por LLDPE, y los polipropilenos, por PP, todos ellos seguidos por la clave de identificación del fabricante.

Como no fue posible realizar medidas sobre los polímeros tal como se recibían, se prepararon planchas utilizando una prensa de termoplásticos. La prensa empleada es de la marca Collin, dispone de platos de 200x200 mm, trabaja con presiones entre 0 y 25 MPa y cuenta con un dispositivo de calentamiento que permite alcanzar temperaturas hasta los 450°C. El procedimiento seguido para la preparación de las planchas fue el que a continuación se describe:

Una pequeña cantidad del polímero a estudiar, en granza o en polvo, se colocó entre dos placas pulidas de un material que fundía a una temperatura mucho mayor que aquél (cobre, latón cromado, acero inoxidable o poli (tetraflúor etileno), según los casos). Este conjunto se introdujo entre los platos de la prensa, previamente calentados a una temperatura algo superior a la de

TABLA 4-1

Características de los polímeros estudiados en la Tesis.

	Densidad nominal (g/cm ³)	Indice de fluidez
HDPE 6080	0'960	7
HDPE 6006	0'958	0'6
HDPE C-20	0'956	2*
HDPE 5502	0'955	0'35
HDPE 5203	0'950	0'2
LLDPE 0'934	0'934	42
LLDPE 0'930	0'930	1
LLDPE 0'927	0'927	1
LLDPE 0'921/27	0'921	27
LLDPE 0'921/2'3	0'921	2'3
LLDPE 0'917	0'917	2'2
LDPE 033	0'922	0'3
LDPE 046	0'920	2
PP 095	-----	29'7
PP 080	-----	17
PP 070	-----	14'3
PP 060	-----	11
PP 051	-----	5'2
PP 040	-----	3'2
PP 9361/040	-----	3
PP 020	-----	0'82
PP Vestolen	-----	41

* El índice de fluidez del HDPE C-20, debido a su elevado peso molecular, está medido con una carga de 21'6 kg, mientras que los demás lo están con 2'16 kg

fusión del polímero. En estas condiciones, se dejó transcurrir un tiempo lo suficientemente largo para garantizar la fusión completa (15 minutos) y, a continuación, se aplicó una presión entre 0 y 5 MPa para moldear las planchas. El enfriamiento se realizó por varios procedimientos, que fueron:

- Enfriamiento lento: se desconectó el sistema de calefacción de la prensa. Como consecuencia de la inercia térmica del conjunto, la temperatura disminuyó con una velocidad media de 1°C/min.

- Enfriamiento rápido: se separaron los platos de la prensa y las placas y el polímero se introdujeron inmediatamente en un recipiente que contenía agua con hielo, isopropanol con nieve carbónica o aire líquido.

Como la cristalinidad y la estructura supramolecular de un polímero en estado sólido vienen gobernadas por las condiciones de cristalización debido a razones cinéticas, se utilizaron diferentes velocidades de enfriamiento con el fin de obtener distintos grados de cristalinidad para cada uno de los polímeros estudiados. Teniendo en cuenta que los resultados de enfriar rápidamente las muestras no resultaron esencialmente diferentes al variar el refrigerante, no se emplearon de forma sistemática la nieve carbónica y el aire líquido.

Las planchas obtenidas por el proceso anteriormente descrito tenían un espesor comprendido entre 0'25 y 1 mm, dependiendo de la cantidad de polímero empleada y de los parámetros de moldeo (temperatura, presión aplicada y tiempo de permanencia en estas condiciones), sus caras resultaban sensiblemente paralelas y presentaban una superficie adecuada para la realización de las medidas posteriores de microdureza.

3.2 Evaluación de la cristalinidad en polímeros

La utilización del modelo de las dos fases, comentado en el capítulo anterior, permite calcular el valor de ciertas

propiedades de los polímeros semicristalinos, densidad y entalpía específica de fusión entre otras, a partir de los valores de aquéllas para cada una de las fases por separado. Estas relaciones pueden emplearse para estimar la cristalinidad a partir de medidas de las propiedades arriba mencionadas.

Para calcular la cristalinidad de un polímero a partir de su densidad se puede razonar del siguiente modo:

Debido a que el empaquetamiento de las cadenas es más compacto en las zonas cristalinas que en las amorfas, la densidad de éstas será menor que la de aquéllas, y, por tanto, la densidad de una muestra de un polímero dado será función de la extensión de la cristalinidad. Considérese una muestra de masa m en la que m_c gramos están en fase cristalina y m_1 gramos en fase amorfa. Evidentemente:

$$m = m_c + m_1 \quad (3.1)$$

Esta ecuación se puede reescribir en función de las respectivas densidades (ρ , ρ_c , ρ_1) y volúmenes (V , V_c , V_1) de la forma:

$$\rho V = \rho_c V_c + \rho_1 V_1 \quad (3.2)$$

Dividiendo por V y definiendo la cristalinidad en volumen, $(1-\bar{\lambda})_d$, como el cociente entre el volumen de la fase cristalina y el volumen total de la muestra, se tiene:

$$\rho = \rho_c \overline{(1-\lambda)}_d + \rho_1 \bar{\lambda}_d \quad (3.3)$$

y despejando de (3.3) resulta:

$$\overline{(1-\lambda)}_d = (\rho - \rho_1) / (\rho_c - \rho_1) \quad (3.4)$$

Si se conocen los valores de las densidades de las fases cristalina y amorfa, esta ecuación (3.4) se puede emplear para

calcular la cristalinidad de una muestra, supuesta medida su densidad. De modo similar se podría haber definido la cristalinidad en masa, $(1-\lambda)_d$, que se calcularía a través de la expresión:

$$(1-\lambda)_d = \rho_c \overline{(1-\lambda)}_d / \rho \quad (3.5)$$

de donde resulta evidente que:

$$(1-\lambda)_d \leq \overline{(1-\lambda)}_d \quad (3.6)$$

Estos valores de la cristalinidad también se podrían haber referido a los volúmenes específicos (v , v_c , v_l) quedando:

$$(1-\lambda)_d = (v_l - v) / (v_l - v_c) \quad (3.7)$$

$$\overline{(1-\lambda)}_d = v_c (1-\lambda)_d / v \quad (3.8)$$

Si se desea calcular la cristalinidad a partir de la entalpía de fusión, el método de cálculo a seguir es el que a continuación se indica:

Admitiendo como hipótesis que el tamaño de los cristalitas es lo suficientemente grande para despreciar las entalpías superficiales y las de las interfase frente a la de fusión, que la entalpía específica de la fase amorfa, h_l , coincide con la del líquido subenfriado, que los defectos de los cristalitas no afectan a la entalpía de fusión y la aditividad de las entalpías, el incremento de esta última magnitud asociado a la fusión, ΔH_f^* , será:

$$\Delta H_f^* = m h_l - m_c h_c - m_l h_l = m_c (h_l - h_c) = m \Delta h_f^* \quad (3.9)$$

donde h_c representa la entalpía específica de la fase cristalina y Δh_f^* , el incremento específico de entalpía asociado a la transición. Empleando las definiciones anteriores, se tiene:

$$(1-\lambda)\Delta H = \Delta h_f^*/(h_l - h_c) = \Delta h_f^*/\Delta h_c^\circ \quad (3.10)$$

donde Δh_c° es la entalpía de fusión específica de una muestra con una cristalinidad del 100%. Si se evalúa el calor intercambiado en el proceso de fusión de una muestra cuya masa se ha medido previamente y se conoce el valor de Δh_c° para el polímero en cuestión, es posible calcular la cristalinidad por medio de la fórmula (3.10).

Los valores de la cristalinidad de una muestra obtenidos por estos dos procedimientos no coinciden en general. Comparándolos, los resultantes de medidas de densidad suelen exceder a los de medidas de entalpía de fusión, salvo para cristalinidades muy altas. Estas diferencias son achacables a la interfase: así, mientras que al medir la densidad se promedia la contribución de la región interfacial, con densidad intermedia entre las de las regiones amorfa y cristalina, al medir Δh_f^* solo se tiene en cuenta la entalpía de fusión de las entidades ordenadas. Estas diferencias para el polietileno, según se puede observar en la figura 3 del trabajo de Mandelkern [68], vienen a ser del orden del 10%, resultando prácticamente despreciables para niveles muy elevados de cristalinidad. En cualquier caso, a pesar de estas diferencias, que surgen como consecuencia de la simplicidad del modelo, estudios cuantitativos de micrografías realizadas con microscopios electrónicos demuestran que ambos procedimientos de medida dan una estimación razonable de la cristalinidad, de acuerdo con lo apuntado por Mandelkern [68].

3.2.1 Columnas de gradiente de densidad

Un método especialmente cómodo y rápido para determinar la densidad de un material polímero y, por tanto, su cristalinidad es la utilización de columnas de gradiente de densidad. Este método fue desarrollado por K. Linderstrom-Lang [66] a finales de la década de los treinta. Básicamente, una columna es un recipiente cilíndrico que contiene una mezcla de líquidos cuya densidad varía linealmente con la altura, de modo que muestras con diferentes densidades ocupan distintas posiciones en él.

A continuación se describe someramente el método empleado para llenar las columnas, método que se ajusta al procedimiento C recomendado por la norma ASTM D 1505-68 (1979):

El montaje que se utiliza para preparar las columnas aparece representado en la figura 3.1, donde A y B son dos matraces interconectados con una capacidad de 1 l que disponen de un sistema de agitación magnética. Los tubos D y E son de pequeña sección y cuentan con llaves que permiten regular el flujo que los atraviesa. La columna C es un recipiente cilíndrico de vidrio de unos 5 cm de diámetro con una longitud aproximada de 1 m que tiene grabada una escala graduada en milímetros. El tubo capilar E se dispone de modo que casi alcance el fondo de la columna C.

Una vez seleccionados los líquidos adecuados, se utilizan éstos o mezclas de ellos de forma que las densidades de las muestras a medir estén comprendidas en el intervalo definido por los mismos. La mezcla o líquido de mayor densidad se coloca en el matraz A y la otra en el B, conectando la agitación con una velocidad adecuada para que se garantice la homogeneidad sin introducir burbujas de aire. A continuación se abre la llave que conecta el matraz B con la columna hasta depositar una capa de la mezcla en ésta e, inmediatamente, se abre la llave que conecta A con B pasando líquido del primero al segundo por efecto de vasos comunicantes, de modo que el matraz B se va enriqueciendo en la mezcla más densa y el líquido que cae por el tubo E, que será progresivamente más denso, irá desplazando hacia arriba al que ya se encontraba en la columna. Se ha de procurar que los caudales que atraviesen ambas llaves sean iguales. Al finalizar este proceso, la densidad de la capa superior de la columna coincidirá con la inicial del matraz B y la de la inferior permanecerá próxima a la de A sin llegar a alcanzarla. Una vez llena la columna, se retira suavemente el tubo E, procurando evitar que se agite el contenido. Si no se va a utilizar inmediatamente la columna, se debe tapar con el fin de evitar las pérdidas por evaporación.

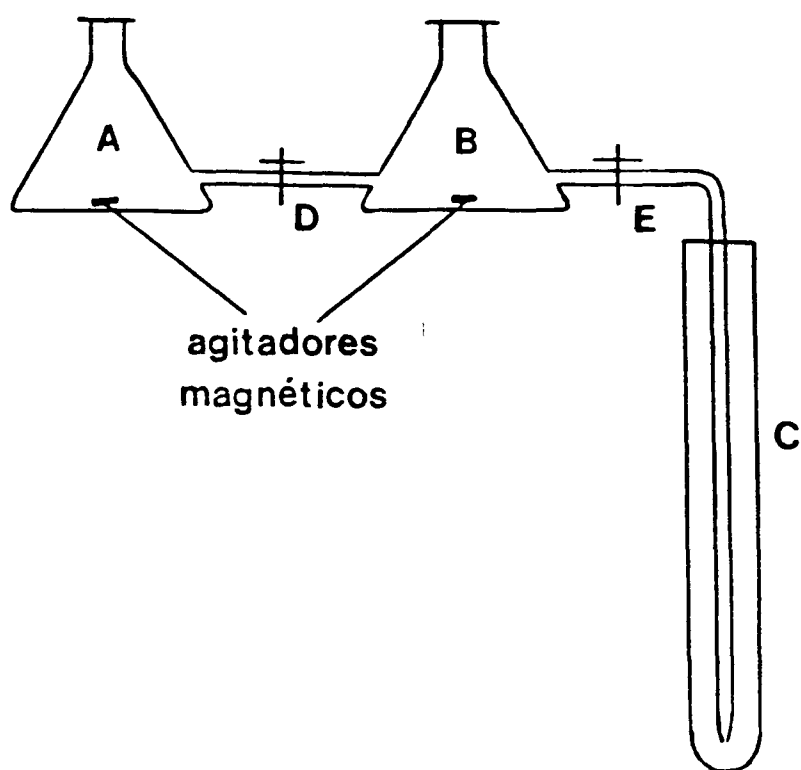


Figura 3.1: Disposición de los diferentes elementos necesarios para llenar una columna de gradiente de densidad.

Es conveniente añadir pequeñas cantidades de detergente en las mezclas iniciales para favorecer la humectación de las muestras y evitar la formación de burbujas de aire en su superficie.

Es interesante destacar que las columnas preparadas por este procedimiento pueden utilizarse durante varias semanas, incluso, en casos particulares, como las mezclas de agua y etanol, pueden llegar a durar hasta tres meses.

El calibrado de las columnas se realiza dejando caer en las mismas perlas huecas de vidrio coloreado de 3 a 5 mm de diámetro, de densidad conocida. La posición de las perlas calibradas en la columna se mide por medio de un catetómetro, y representando las alturas alcanzadas por las perlas frente a sus densidades, se debe obtener una recta.

Para medir se introducen en la columna muestras suficientemente pequeñas del material estudiado, que se habrán humedecido con anterioridad en el componente más ligero de la mezcla para evitar la formación de burbujas en su superficie. Una vez que las muestras alcanzan el equilibrio, se mide la altura alcanzada y la densidad se determina a partir de la recta de calibrado. En cada ocasión que se utiliza la columna se pueden introducir de 15 a 20 muestras, que se recortarán de formas diferentes para distinguir unas de otras.

La selección de los líquidos que se utilizarán para llenar la columna se ha de realizar teniendo presente que:

- Los líquidos empleados no deben reaccionar químicamente con las muestras, ni disolverlas, ya que, cualquiera de estas circunstancias contribuiría a falsear las medidas.

- Las muestras no deben presentar absorción preferencial por ninguno de los componentes de la mezcla porque, si así ocurriera,

el líquido embebido en la muestra tendría diferente composición que el que la rodea en la columna, resultando la densidad del polímero humedecido diferente de la del seco (ver, por ejemplo, el trabajo de Blackader y Keniry [20]).

- Es necesario escoger líquidos que mojen a la muestra pues, en caso contrario, es posible que aparezcan burbujas de aire en la superficie del material a ensayar.

Una columna de gradiente de densidad preparada siguiendo las instrucciones anteriormente indicadas es un instrumento de medida de una gran precisión, siendo posible medir densidades con una exactitud de $5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. A esta característica favorable hay que sumar su bajo coste, la sencillez de construcción y operación y la posibilidad de medir varias muestras a la vez. Todo esto hace que el procedimiento sea muy adecuado para determinar la densidad de muestras sólidas. En el campo de la investigación de los polímeros, además de utilizarse para determinar cristalinidades, puede emplearse para estudiar cualquier propiedad que varíe con la densidad. Así, se pueden estudiar cambios de fase, midiendo el periodo previo de inducción, velocidades de cristalización, obtener la composición porcentual de copolímeros, determinar el porcentaje de ramificaciones apoyándose en tablas de calibrado adecuadas y controlar procesos de degradación como hacen Gillen y otros [50].

De acuerdo con los criterios anteriormente apuntados, para medir la densidad de muestras de polietileno y polipropileno se pueden emplear mezclas de agua y etanol. Estos líquidos permiten variar la densidad entre 0'8 y 1'0 g/cm^3 . Los valores de los volúmenes específicos para estos materiales son, de acuerdo con lo que recogen Chiang y Flory [31-bis] y Fatou [35]:

$$\text{PE: } v_1 = 1'152 + 8'8 \cdot 10^{-4} t \quad v_c = 0'993 + 3 \cdot 10^{-4} t \quad (3.11)$$

$$\text{PP: } v_1 = 1'142 \quad v_c = 1'07 \quad (3.12)$$

donde t representa la temperatura en grados centígrados y los volúmenes específicos vienen dados en cm^3/g .

3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido

La técnica experimental de calorimetría diferencial permite estudiar los cambios energéticos asociados tanto a transformaciones físicas (fusiones, ebulliciones, deshidrataciones, cristalizaciones o transformaciones de fase) como a reacciones químicas. La calorimetría diferencial de barrido consiste básicamente en medir la diferencia entre la energía aportada por unidad de tiempo a la muestra a estudiar y a una referencia en un proceso de variación programada de la temperatura. La referencia que se utilice debe ser tal que no sufra ninguna transformación en el intervalo de temperatura considerado. Los calorímetros van dotados de un registro que permite representar de forma continua la diferencia entre las energías suministradas por unidad de tiempo frente a éste. Apoyándose en el programa de variación de la temperatura, es posible cambiar la escala del eje de abscisas y referir las variaciones energéticas a la última magnitud mencionada. Las curvas que se obtienen son similares a las representadas en las figuras 4.11 y 4.12.

Para medir cristalinidades de polímeros por esta técnica se emplea el siguiente procedimiento de acuerdo con lo recogido por Blazek en su texto [21]:

Una porción del material a estudiar, previamente pesada, se coloca dentro de una cápsula de aluminio cerrada y se utiliza como referencia una cápsula igual vacía, garantizándose así que las diferencias de energía registradas solo son debidas al polímero. El calorímetro, para este trabajo un Perkin-Elmer DSC 1-B, se programa con una velocidad de calentamiento constante que, en el desarrollo de la parte experimental de esta Tesis, fue de $8^\circ\text{C}/\text{min}$. En estas condiciones, es fácil demostrar que el área de la curva registrada es proporcional a la variación de entalpía de la muestra a lo largo del proceso de calentamiento. En efecto,

como la ordenada es proporcional a dH/dt y la abcisa representa el tiempo, se tiene:

$$\text{área} = \int_{t_1}^{t_2} k(dH/dt)dt = \int_{T_1}^{T_2} k'(dH/dT)dT = k'(H(T_2)-H(T_1)) \quad (3.13)$$

Para determinar la constante de proporcionalidad k' hay que calibrar el aparato. Para ello hay que pasar por el mismo una sustancia pura de calor específico conocido y comparar las áreas de éste con la del polímero. Este calibrado se realizó con indio y la comparación por pesada, fotocopiando los termogramas y recortándolos. De este modo se puede determinar el Δh_f de cada muestra por medio de la fórmula empleada por Fatou y Barrales-Rienda en uno de sus trabajos [39]:

$$\Delta h_f^* = (m_{In} \cdot \Delta h_{fIn}^{\circ} \cdot m_{ppol}) / (m_{pol} \cdot m_{pIn}) \quad (3.14)$$

donde m_{In} representa la masa de indio, m_{ppol} y m_{pIn} , las de las fotocopias de los termogramas correspondientes al polímero y al indio y Δh_{fIn}° , la entalpía específica de fusión del indio.

Para determinar la cristalinidad, de acuerdo con la ecuación (3.10), es necesario conocer, además, la entalpía específica de fusión de una muestra completamente cristalina del polímero estudiado. Los valores que Mandelkern y otros [69] y Fatou [35] sugieren para el polietileno y el polipropileno son 70 y 33 cal/g, respectivamente.

El grado de cristalinidad no es la única información que proporcionan los termogramas obtenidos por el procedimiento anterior, también se puede medir la temperatura de fusión a partir de la posición del máximo, estimar de forma cualitativa a partir de la anchura del pico de fusión registrado si la distribución de tamaños de los cristalitas es estrecha y detectar la existencia de varias formas cristalinas o de mezclas de polímeros por la presencia de más de un máximo. Otras aplicaciones de la calorimetría diferencial al campo de los polímeros son el estudio de cristalizaciones isotérmicas o no,

seguimiento de procesos de curado, identificación cualitativa de muestras, etc. Este amplio conjunto de aplicaciones hace que la calorimetría diferencial sea empleada de forma extensa en la investigación de los materiales polímeros.

3.3 Pesos moleculares en polímeros

Cualquier muestra de un polímero, en general, está formada por moléculas con muy distintas longitudes de cadena. Esto se debe a que el crecimiento de cada una de ellas en el proceso de polimerización viene controlado por un conjunto de fenómenos al azar. Como consecuencia de ello, el polímero no presentará un peso molecular definido sino una distribución de pesos moleculares que se puede determinar estadísticamente en ciertos casos o experimentalmente. En lo que sigue, siempre que se hable de pesos moleculares de polímeros se ha de entender que se hace referencia a los valores promedios que resultan de las diferentes técnicas de medida. Los promedios más habituales son:

El peso molecular promedio en número, M_n , viene dado por la expresión:

$$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i \quad (3.15)$$

donde N_i representa el número de cadenas cuya masa molecular es M_i . Este valor se obtiene como resultado de medidas que se apoyan en propiedades coligativas como, por ejemplo, la osmometría de membrana.

La fórmula:

$$M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i \quad (3.16)$$

conduce al peso molecular promedio en peso, M_w , que se obtiene como resultado de medidas de dispersión de luz por disoluciones diluídas de polímeros, entre otras técnicas.

Es fácil comprobar que M_w es siempre mayor o igual que M_n ,

dicho de otro modo, que el cociente M_w/M_n no es nunca menor que 1. Utilizando la terminología de Estadística (texto de Sixto Rios [100]), M_n representa el momento de primer orden de la distribución de pesos moleculares respecto al origen o la media ($\alpha_1 = \mu$) y M_w es el cociente entre el momento de segundo orden y el de primero (α_2/α_1), de modo que se tiene:

$$M_w/M_n = \alpha_2/\mu^2 \quad (3.17)$$

Los momentos de primer y segundo orden respecto al origen están relacionados con la varianza, σ^2 , por medio de la expresión:

$$\sigma^2 = \alpha_2 - \mu^2 \quad (3.18)$$

Despejando α_2 de (3.18) y sustituyendo en (3.17), resulta:

$$M_w/M_n = 1 + \sigma^2/M_n^2 \quad (3.19)$$

La fracción M_w/M_n se puede utilizar, por tanto, para caracterizar la heterogeneidad de la distribución de pesos moleculares de un polímero, ya que, cuanto mayor sea la dispersión, medida por la desviación típica, más alejado de la unidad estará el valor del cociente M_w/M_n . Así, comparando los datos de la tabla 2-1 se tiene que las distribuciones de pesos moleculares de los poletilenos fabricados a baja presión son más estrechas que las de los fabricados a alta presión.

Otro promedio se define por la ecuación:

$$M_z = \sum N_i M_i^3 / \sum N_i M_i^2 \quad (3.20)$$

Este promedio, que se obtiene realizando medidas con una ultracentrífuga, resulta mayor que los dos anteriores.

Una cuarta forma de definir el peso molecular promedio es a partir de determinaciones de viscosidad de disoluciones,

obteniéndose el llamado promedio viscosimétrico, que se calcula por la ecuación:

$$M_V = (\sum N_i M_i^{1+a} / \sum N_i M_i)^{1/a} \quad (3.21)$$

donde a es un parámetro característico de cada sistema que suele variar entre 0'5 y 0'9. Esta última definición es esencialmente diferente de las anteriores, ya que no conduce a un cociente de momentos de la distribución de pesos moleculares.

3.3.1 Viscosimetría

Una propiedad característica de los materiales polímeros es la de aumentar de forma notoria la viscosidad de los líquidos en que están disueltos, incluso a concentraciones muy bajas. Esta propiedad es consecuencia del gran volumen de las moléculas de los polímeros. Para un determinado material con un disolvente dado, el aumento de viscosidad resultará más acusado, a igualdad de condiciones de temperatura y concentración, cuanto mayores sean sus moléculas, ésto es, cuanto más elevado sea su peso molecular. Por esta razón, es posible determinar el peso molecular de un polímero a partir de medidas de viscosidad de disoluciones del mismo.

La relación entre la viscosidad y el peso molecular medio, M , se establece a través de la ecuación viscosimétrica que, habitualmente, aparece en la forma:

$$|\eta| = KM^a \quad (3.21)$$

donde K y a son constantes características de cada sistema polímero-disolvente y $|\eta|$ es la viscosidad intrínseca, que se define como:

$$|\eta| = \lim_{c \rightarrow 0} ((\eta/\eta_{dis} - 1)/c) = \lim_{c \rightarrow 0} ((\eta_r - 1)/c) = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (3.22)$$

donde c representa la concentración, η y η_{dis} , las viscosidades cinemáticas de la disolución y el disolvente respectivamente,

conociéndose su cociente como viscosidad relativa, η_r , y la viscosidad relativa menos uno como viscosidad específica. Esta última magnitud mide la capacidad del disolvente para aumentar la viscosidad de la disolución.

Evidentemente, no es posible medir directamente la viscosidad específica a concentración nula, pero su valor se puede extrapolar a partir de varias medidas realizadas a diferentes concentraciones por medio de ecuaciones como la de Huggins:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (3.23)$$

o la de Kraemer:

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] - k'' [\eta]^2 c \quad (3.24)$$

según se indica en el texto de Billmeyer [19].

El parámetro k' de la ecuación de Huggins oscila entre 0'3 y 0'4 y es fácil comprobar, desarrollando en serie de Taylor $\ln \eta_r$ en un entorno de $\eta_r=1$, que k' y k'' están relacionadas por la ecuación:

$$k' + k'' = 0'5 \quad (3.25)$$

En la figura 3.2 se representan estas ecuaciones para una de las muestras de esta Tesis y se puede observar la coincidencia de los valores de $[\eta]$ extrapolados por ambos procedimientos.

La viscosimetría no es un método absoluto de medida de pesos moleculares, ya que los parámetros K y a de la ecuación (3.21) se determinan por comparación de los resultados obtenidos empleando otros métodos sobre fracciones. De este modo, la ecuación resultante conduce al promedio característico de la técnica empleada para la calibrado. Esto es estrictamente cierto si se trabaja con fracciones; sin embargo, cuando la distribución

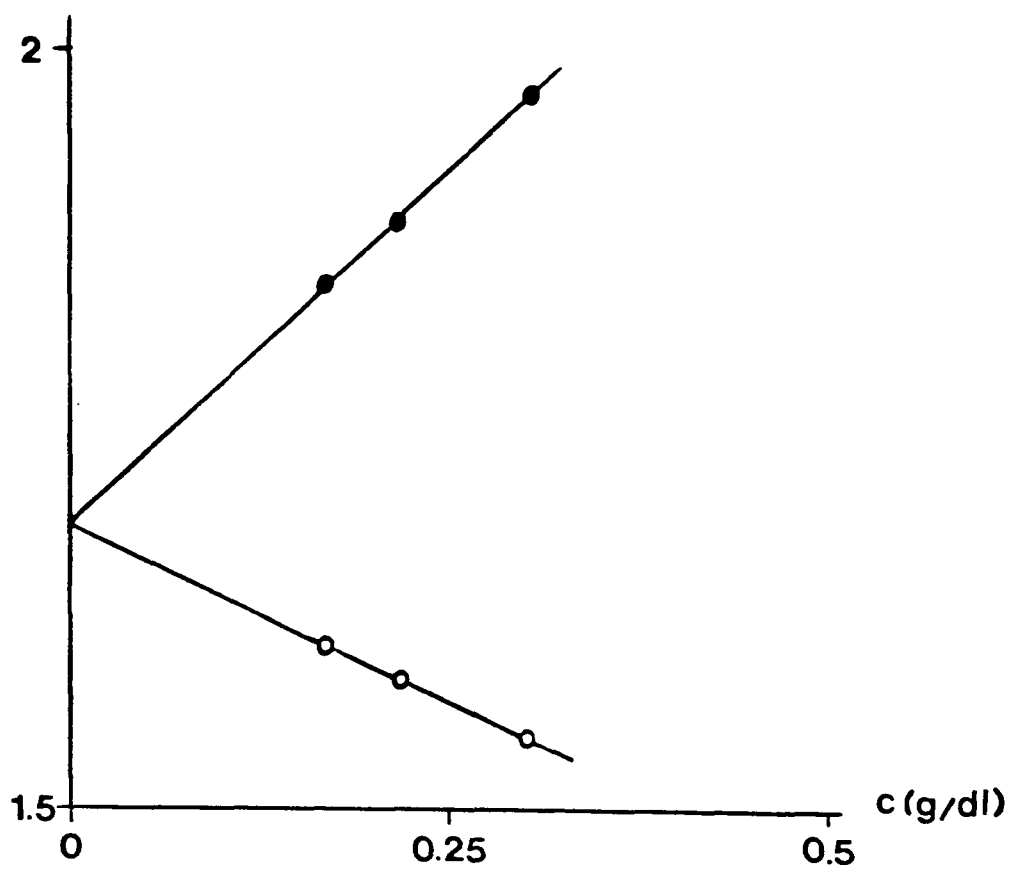


Figura 3.2: Representación de η_{sp}/c (\bullet) y de $(\ln \eta_r)/c$ (\circ) para el LLDPE 0'930 disuelto en decalina a 135°C , frente a la concentración.



de pesos moleculares es ancha no sucede así y el valor del peso molecular que se obtiene por viscosimetría se separa más del obtenido por el otro método cuanto mayor sea la dispersión de la distribución, conduciendo a un resultado intermedio entre los promedios en número y en peso (ver ecuación (3.21)).

La determinación de viscosidades se ha realizado con un viscosímetro de Ubbelohde de nivel suspendido modificado para trabajar a altas temperaturas de acuerdo con lo propuesto por Chiang y Flory [31-bis]. Con estos aparatos se mide el tiempo de caída de una cantidad determinada de un líquido por un tubo capilar, que está relacionado con la viscosidad cinemática por la ecuación:

$$\eta = At + B/t \quad (3.26)$$

según se indica en el texto de Streeter [111]. Si los tiempos de caída son largos, el sumando hiperbólico es despreciable frente al lineal, de modo que la viscosidad relativa de dos líquidos resulta ser igual al cociente entre sus tiempos de caída. Si los tiempos de caída no son lo suficientemente largos, es necesario introducir una corrección asociada a la energía cinética, que, según se indica en el texto de Martín Guzmán [53], es de la forma:

$$|\eta| = |\eta|' (1 + 2Q/(t_d^2 - Q)) \quad (3.27)$$

donde $|\eta|'$ es la viscosidad específica calculada como cociente entre tiempos de caída, t_d es el tiempo de caída del disolvente y Q es el cociente entre los parámetros A y B de la ecuación (3.26).

Los parámetros A y B , que dependen de la geometría del viscosímetro, se calculan a partir de medidas realizadas con agua destilada a diferentes temperaturas, ajustando los resultados a una ecuación del tipo (3.26) por el método de los mínimos cuadrados.

La gran inercia química del polietileno y del polipropileno hace que solo sean solubles en algunos disolventes a altas temperaturas, según se ha comentado anteriormente (ver apartados 2.3.1 y 2.3.2). Para trabajar en estas condiciones fue necesario preparar un dispositivo experimental como el que se representa en la figura 3.3, donde no se ha dibujado el baño termostático de silicona.

Para medir el peso molecular de los polietilenos lineales se disolvieron en decalina a 135°C y se empleó la ecuación viscosimétrica propuesta por Francis y otros [47] ($K = 67,7 \times 10^{-3}$ ml/g y $a = 0,67$) mientras que el peso molecular de los polietilenos de baja densidad se obtuvo disolviendo en p-xileno a 81°C por medio de la ecuación de Trementozzi [115] ($K = 105 \times 10^{-3}$ ml/g y $a = 0,63$). Los resultados experimentales se recogen en el capítulo 6 donde se relacionarán con algunos aspectos del comportamiento reológico de los polímeros estudiados.

3.4 Deformación uniaxial de polímeros

3.4.1. Deformación uniaxial y estructura en polímeros

Los cambios estructurales que se producen en los polímeros semicristalinos en un ensayo de tracción han sido estudiados con gran profundidad por Peterlin y otros [79,80,93,94,95]. El hecho característico más importante es la transformación de la estructura inicial, que es laminar e isotrópica, en otra fibrilar que presenta una anisotropía muy marcada. Este cambio se puede observar por microscopía electrónica, encontrándose que las fibras están formadas por una agrupación compacta de microfibrillas paralelas con una longitud de varias micras y una anchura que varía entre 100 y 200 Å.

El proceso de paso de una a otra estructura se puede seguir por medio de diferentes técnicas experimentales, resultando la medida de densidades esclarecedora de las transformaciones que se producen: cuando se representa la densidad frente a la relación

de estirado real para distintas muestras de un mismo polietileno lineal con diferentes historias térmicas, se observa que, inicialmente, se produce una disminución de la primera magnitud considerada que se asocia a la destrucción de la estructura laminar original. A partir del valor 7 de la relación de estirado, la densidad crece del mismo modo para todas las muestras consideradas, independientemente de su historia térmica; crecimiento que se justifica por el aumento del número de moléculas interconectantes tensas. Esto quiere decir que la nueva estructura fibrilar no depende de la original. El autor citado confirmó estos resultados empleando otras técnicas experimentales como SAXS o espectroscopía Raman.

Todo ésto implica la existencia de dos mecanismos básicos de deformación: transformación de la estructura laminar en la fibrilar y deformación plástica de esta última. El primero de estos mecanismos predomina para relaciones de estirado bajas ($\lambda < 7$ en el caso del polietileno lineal) mientras que el segundo lo hace para valores altos de la relación de estirado.

La interpretación que Peterlin da de estos resultados es la siguiente: en la fase inicial del proceso de deformación los cristalitos giran orientándose de modo que la deformación plástica queda favorecida, para posteriormente separarse de las láminas bloques cristalinos cuyas dimensiones vienen determinadas por la temperatura de estirado. Estos bloques se incorporan a la estructura fibrilar, manteniendo sus ejes c aproximadamente paralelos a la dirección de estirado. De este modo las microfibrillas quedan constituidas por zonas alternadas cristalinas y amorfas, atravesadas estas últimas por las moléculas interconectantes que resultan de desplegar parcialmente algunas cadenas en el proceso de separación de los bloques y que, por tanto, unen entre si las pequeñas regiones que conservan la ordenación original. Cuando se trabaja sobre polietileno lineal este proceso termina cuando se alcanza una relación de estirado de, aproximadamente, 10. Una vez que el proceso de destrucción de las laminillas originales ha concluido, la deformación de la

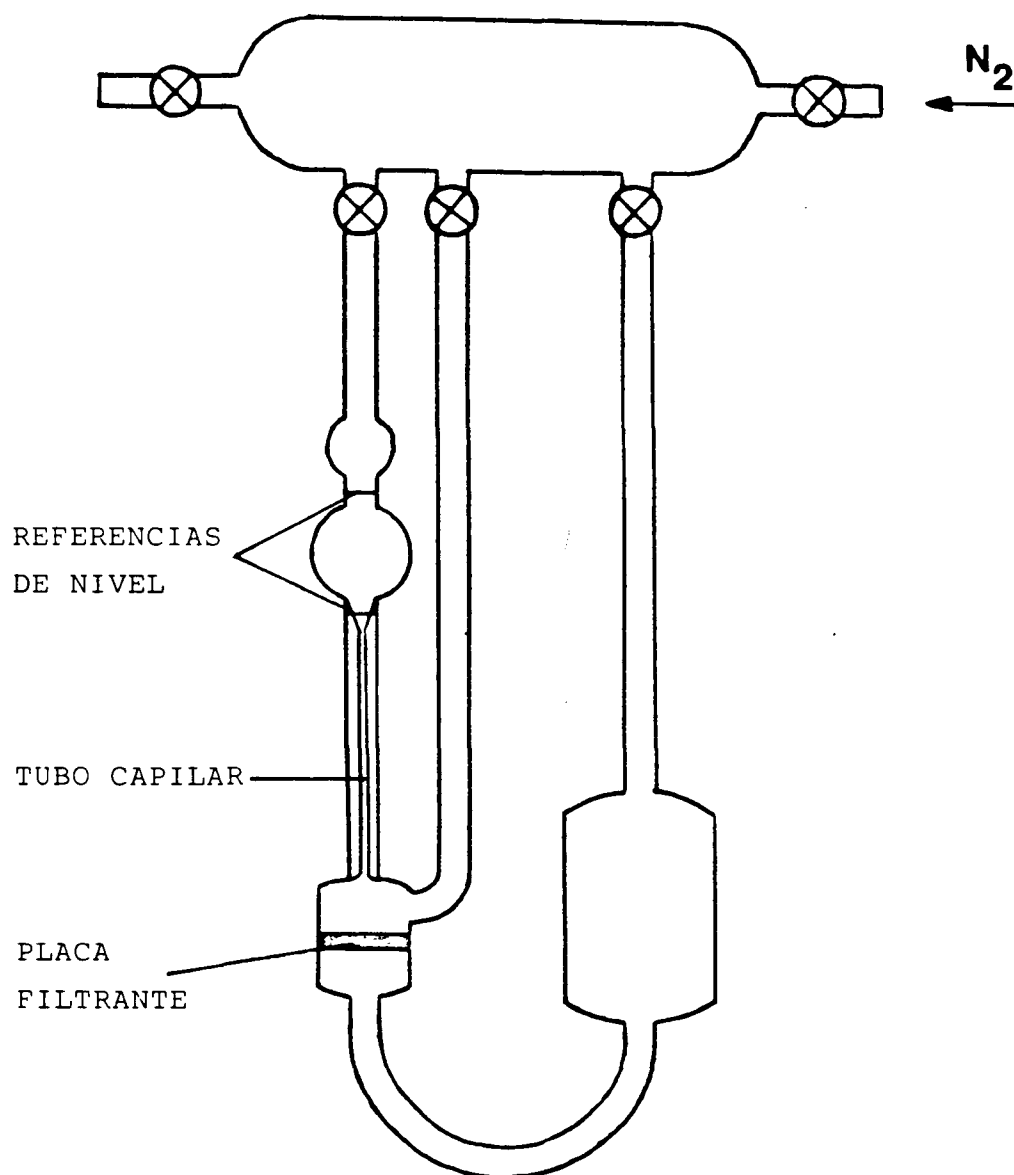


Figura 3.3: Representación esquemática del viscosímetro utilizado para determinar los pesos moleculares.

nueva estructura fibrilar se produce por deslizamiento relativo de las microfibrillas, que permanecen unidas entre si por las cadenas que en la estructura original conectaban las laminillas. Conforme progresa la deformación se va incrementando el número de moléculas interconectantes tensas, de modo que el módulo elástico de las muestras así estiradas crece.

El mecanismo propuesto por Peterlin para la destrucción de las laminillas fue criticado por Flory y Yoon [45], quienes opinan que éste es incompatible con el modelo de plegamiento molecular con reentrada no adyacente, proponiendo que el proceso de deformación plástica en polímeros implica necesariamente la fusión de las entidades cristalinas en respuesta a los esfuerzos locales, que es seguida por una recristalización inducida por la tensión en la que las cadenas se reorganizan con estructura fibrilar, jugando un papel fundamental en este mecanismo la estructura de las regiones amorfas (los entrecruzamientos físicos), de acuerdo con lo apuntado por Mandelkern [68]. En esta línea, un trabajo reciente de Tuo-Min Liu y otros [116] estudia el calor de fusión para distintas muestras de polipropileno estiradas, encontrándose incompatibilidades entre el mecanismo de deformación propuesto por Peterlin y los resultados experimentales.

Las diferencias básicas entre el comportamiento en el ensayo de tracción de los polietilenos lineales y los lineales de baja densidad, han sido estudiadas por Capaccio y Ward [31] y por Seguela y Rietsch [106] y son las siguientes:

En primer lugar, los polietilenos lineales de baja densidad presentan un endurecimiento por deformación más acusado que los de alta densidad, efecto que se va incrementado con el número de ramificaciones y su longitud. Como consecuencia de esto, disminuye de modo notorio el alargamiento a la rotura. Estos hechos los explican teniendo en cuenta que la presencia de las ramificaciones limita de una forma muy pronunciada la movilidad molecular en la fase amorfa, de acuerdo con el modelo para la

reptación propuesto por de Gennes [48].

Otro efecto menos acusado que se detectó, es la disminución de la tensión de fluencia con el número de ramificaciones, efecto que se puede explicar a partir del descenso de la cristalinidad que se produce al disminuir la linealidad de la cadena. Esta relación entre la cristalinidad y la tensión de fluencia se discutirá con mayor detalle en el capítulo 5 de esta Tesis.

Los cambios estructurales anteriormente descritos provocan variaciones importantes en la geometría de las huellas Vickers. Así, cuando se mide sobre un polímero orientado y con relaciones de estirado suficientemente grandes (mayores que 8 para el polietileno lineal), la diagonal de la impresión perpendicular a la dirección de estirado, d_{\perp} , resulta mayor que la paralela, d_{\parallel} , según ha comprobado Baltá Calleja [14]. Para cuantificar la anisotropía de la huella, se introduce el parámetro:

$$\Delta_{MH} = 1 - (d_{\perp}/d_{\parallel})^2 \quad (3.28)$$

que, de acuerdo con los resultados experimentales, varía linealmente con la relación de estirado para el polietileno lineal y para el poli(óxido de metileno). Este parámetro no solo es función de la relación de estirado, sino que Rueda y otros [103] han verificado que también depende del módulo elástico de la muestra estirada. Estos hechos son consecuencia de la anisotropía del material, el cual presenta mayor resistencia a la deformación en la dirección de la fibra que en la perpendicular a ella.

3.4.2. Determinación de curvas esfuerzo-deformación

Con objeto de determinar el módulo elástico y la tensión de fluencia de las muestras estudiadas, se sometieron probetas procedentes de las mismas a un ensayo de tracción con velocidad de estirado constante. Para la realización de los mismos se siguieron las indicaciones generales de las normas ANSI/ASTM D638-77a y D882-79.

De las planchas obtenidas por el procedimiento indicado en el apartado 3.1, se troquelaron probetas de forma normalizada, con una cuchilla metálica de las dimensiones adecuadas que garantizó cortes limpios y rectos y que los lados de la zona a estirar resultaban paralelos. Cada una de las probetas así preparadas, se examinó visualmente, rechazando aquéllas que presentaran defectos susceptibles de conducir a medidas incorrectas. A continuación se midió con un micrómetro el espesor de cada probeta en 6 puntos diferentes a lo largo de la misma, oscilando las medidas entre 0'5 y 1 mm para las distintas planchas, y se empleó como criterio de aceptación el que ninguna de las medidas se separase más de un 5% del valor medio.

Estas muestras se montaron en un dinamómetro Instron y se estiraron a una temperatura de 20°C con una velocidad de 0'5 cm/min, velocidad que se seleccionó por ser del orden de magnitud de la velocidad de caída del penetrador del durómetro (17 m/s).

En el registrador gráfico del dinamómetro se recogieron de forma continua los valores de la fuerza aplicada frente al tiempo transcurrido desde el comienzo del ensayo. Este registro se hizo trabajar con una velocidad de papel lo suficientemente grande para que la pendiente inicial de la gráfica se midiera sin problemas (20 cm/min). A partir de estas gráficas, multiplicando cada una de las escalas por un factor adecuado, se obtuvieron las curvas tensión-deformación nominales para cada una de las probetas.

De la pendiente correspondiente al tramo lineal que aparece al comienzo de estas curvas se calculó el módulo elástico y se tomó como tensión de fluencia la correspondiente al primer punto con tangente horizontal. Para cada una de las planchas estudiadas, se estiraron 5 probetas y se tomaron como valores de las propiedades mecánicas los promedios. Trabajando de esta forma, los intervalos de confianza del 95% resultaron con una amplitud menor del 7% de la media para todas las muestras.

CAPITULO 4

4. CONDICIONES DE MEDIDA DE LA MICRODUREZA Y SU RELACION CON LA CRISTALINIDAD EN POLIOLEFINAS4.1 Influencia de las condiciones experimentales

El objetivo de este apartado es estudiar cómo se han de realizar las medidas de microdureza de modo que sean reproducibles. Para ello se han de tener presentes, en primer lugar, los efectos relacionados con la posición de las huellas y el acabado superficial de las muestras:

De acuerdo con lo indicado por Bowman y Bevis [22] se procuró que ninguna de las huellas se encontrara a menos de 0'5 mm del borde de la muestra y se cuidó que la distancia entre dos huellas cualesquiera fuera mayor que 1 mm. Otra circunstancia a vigilar es el espesor de la probeta: cuando se mide sobre materiales no polímeros basta con que éste sea mayor que cuatro veces la profundidad de la huella o, lo que es lo mismo, mayor que la mitad de la diagonal, para evitar efectos debidos al substrato que puedan falsear las medidas, de acuerdo con los resultados de Kamata [59]. Sin embargo, debido a que el módulo y el coeficiente de endurecimiento por deformación de los polímeros son más bajos que los de otros tipos de materiales, el volumen deformado bajo el penetrador resulta mucho mayor, por lo que conviene que el cociente entre el espesor de las probetas y la diagonal sea mayor que el citado. Baltá Calleja [13] recomienda que este cociente no sea menor de 1'5 para asegurar que las medidas resulten fiables. Para la máxima diagonal que se puede medir con el durómetro ($\sim 500 \mu\text{m}$) esta condición se traduce en que el espesor de las muestras debe ser mayor que 0'75 mm. Aunque, introduciendo las correcciones adecuadas, Rueda [102] pudo medir sobre superficies cilíndricas, es conveniente que éstas sean planas. Además, algunos autores como Bowman y Bevis [22] y Baltá Calleja [16] sugieren pulir las superficies de las muestras con pasta de diamante para mejorar el enfoque; sin embargo, al realizar las medidas de este trabajo no se encontró ninguna

ventaja en ésto y, por tanto, se midió sobre la superficie de las planchas tal como se obtenían de la prensa.

También hay que estudiar cómo influyen sobre los resultados las condiciones de medida. Los factores que se van a considerar son: la carga aplicada, el tiempo de contacto y la temperatura a la que se realiza el ensayo, que se estudian por separado a continuación.

4.1.1.1 Influencia de la carga aplicada sobre la dureza

Es un hecho conocido que la medida de la dureza Vickers de un material es independiente de la carga aplicada siempre que ésta sea superior a 1 Kg, según se indica en el Metals Handbook [82]. En la literatura aparecen justificaciones de esta constancia que se apoyan en la semejanza geométrica de las huellas y en el análisis dimensional, sin hacer ninguna hipótesis restrictiva sobre el valor de la carga, como la que se recoge en el texto de Mott [84]. Sin embargo, es posible encontrar gran número de ejemplos en los que la microdureza depende del peso que actúa sobre el penetrador para materiales diversos como metales y aleaciones [27,29,58,82,84,85,86,89], ferroeléctricos y fotoeléctricos [7,71,104], materiales ferroacústicos como el CdIn_2S_4 [117] y polímeros [35,72]. En estos trabajos se encuentran diferentes formas de variación de la microdureza con la carga: funciones monótonas, crecientes o decrecientes, o bien, funciones que presentan un máximo o un mínimo. Estos resultados se justifican con argumentos diversos: materiales que endurecen por deformación, recuperación superficial elástica o diferencias entre las propiedades mecánicas superficiales y las del bloque.

De todo lo anterior se sigue que es necesario estudiar como varía la microdureza de las poliolefinas objeto de este trabajo en función de la carga, así como explicar el por qué de esta variación, tema que no aparece tratado en la literatura.

4.1.1.2 Influencia del tiempo de aplicación de la carga

La microdureza de la mayoría de los metales y aleaciones a

temperatura ambiente es independiente del tiempo de contacto. Por esta razón, Mott [84] sugiere que es suficiente dejar transcurrir unos pocos segundos, del orden de 5 ó 10, para que el penetrador alcance el equilibrio. Dentro de este grupo de materiales y en las condiciones antedichas de temperatura, sin embargo, se dan excepciones. Así, Walker [118] y Hooper y Brookes [54] comprobaron que la microdureza del plomo depende del tiempo de aplicación de la carga, del mismo modo que Juhasz y otros [58] lo verificaron para la aleación eutéctica plomo-estaño y Pareja y otros [90] para algunas aleaciones amorfas.

También aparecen fenómenos de fluencia cuando se trabaja sobre metales a temperaturas homólogas superiores a 0'5 de acuerdo con Atkins [11], sobre ciertos óxidos metálicos según Mott [84] y sobre vidrios como apunta Marsh [70].

Como consecuencia del comportamiento viscoelástico de los polímeros, su dureza ha de ser función del tiempo de aplicación de la carga, encontrándose en la literatura varios ejemplos [13, 35, 72, 77, 84] que confirman una disminución de la dureza al aumentar el tiempo de contacto.

4.1.1.3 Influencia de la temperatura

Para la mayoría de los metales y aleaciones no se encuentran variaciones de la microdureza con la temperatura de medida cuando ésta es próxima a la del laboratorio. Sin embargo existen excepciones a esta regla; así, la dureza de la aleación eutéctica plomo-estaño se reduce, aproximadamente, a la mitad cuando se pasa de medir a 21°C a hacerlo a 45°C, según comprobaron Juhasz y otros [58].

Como las propiedades mecánicas de los polímeros no son independientes de la temperatura, es razonable esperar que suceda lo mismo con la microdureza. En esta línea cabe destacar los siguientes resultados:

Ito [57] observó que la dureza Rockwell de resinas epoxi

curadas disminuía con la temperatura, presentando un valor mínimo en las proximidades de 125°C, para una temperatura que era función de la velocidad de enfriamiento. Este mínimo estaba comprendido en el intervalo de temperaturas en el que el módulo elástico caía de una forma acusada.

Bowman y Bevis [22] observaron que la temperatura era un parámetro crítico cuando se medía la microdureza del poli(4metil pentenol), que afectaba tanto a la dispersión de los resultados como a los valores medios. Sus resultados experimentales muestran que al pasar de medir a 292 K a hacerlo a 299, la microdureza disminuye en, aproximadamente, un 30%, mientras que aumenta la anchura de los intervalos de confianza.

En el trabajo de Eyerer y Lang [35], donde se estudia la microdureza de 18 polímeros diferentes, se verificó que esta magnitud era una función decreciente de la temperatura.

Martínez Salazar y otros [76] han investigado la variación de la microdureza de unas muestras de polietileno lineal ($M_w = 5 \cdot 10^4$) con una cristalinidad del 80% con la temperatura, desde 20 hasta 75°C, obteniéndose a partir de las medidas experimentales una función decreciente.

Recientemente, Martín y otros [73] han estudiado la influencia de la temperatura sobre la microdureza del polipropileno entre -10 y 20°C, intervalo en el que está incluida la temperatura de transición vítrea de este polímero. En las proximidades de esta temperatura se observa que la gráfica de MH vs. T presenta un máximo muy agudo (4'5°C). Comparando este resultado con las medidas de ensayos dinámicos a 3'5 Hz, se puede comprobar que la posición de este pico está muy próxima a la del máximo del módulo de pérdidas (2'5°C) y que cae dentro del intervalo en el que el módulo de almacenamiento disminuye de forma notoria. De lo anterior se sigue que la determinación de microdurezas puede ser una técnica adecuada para investigar transiciones en polímeros, como ha resultado ser para otros

materiales , por ejemplo ferroícos según verificó Martín [71]. Para temperaturas alejadas de la T_g , la microdureza resulta una función decreciente, con diferentes pendientes para temperaturas menores y mayores que la de transición vítrea.

Estos resultados explican la variación brusca de la microdureza con la temperatura detectada por Bowman y Bevis [22] para el poli (4 metil penteno 1) entre 292 y 299 K, ya que, según aparece recogido en el Polymer Handbook [97-bis], la transición vítrea de este polímero sucede a 302 K, temperatura muy próxima a la de medida.

4.1.2 Resultados y discusión

4.1.2.1 Microdureza de poliolefinas en función de la carga

En la mayoría de los casos, cuando se trabaja con cargas muy pequeñas, la microdureza es una función decreciente del peso aplicado. Si se admite que la dureza del material es una propiedad del mismo y, por tanto, tiene que ser, en principio, independiente de la carga, se pueden emplear diferentes procedimientos para obtener un valor constante.

Uno de ellos es el propuesto en el catálogo de Zeiss [28] que consiste en medir las diagonales, d , de las huellas obtenidas con diferentes cargas, P , y ajustar a una recta los valores de $P^{1/2}$ y de d :

$$P^{1/2} = \alpha(d+d_0) \quad (4.1)$$

tomándose como valor corregido de la microdureza:

$$MH_c = KP/(d+d_0)^2 = K\alpha^2 \quad (4.2)$$

que así resulta ser independiente de la carga aplicada.

Cuando se utiliza este método, d_0 se interpreta como la recuperación elástica de las diagonales de la huellas en la

descarga. Esta interpretación es discutible, puesto que presupone que d_0 es independiente de la carga, ésto es, de las dimensiones de la huella. Como Mott [84] señala, se está admitiendo que la recuperación de una diagonal es independiente del tamaño de ésta para un material dado, a pesar de la semejanza geométrica y de la distribución de tensiones. Por otro lado, Lawn y Howes [64] han verificado que la recuperación superficial de las huellas Vickers sobre metales y cerámicas es, si se produce, despreciable.

Un procedimiento alternativo que obvia estas dificultades y que permite llegar a un valor constante de la dureza, que resulta próximo al obtenido por el método anterior, consiste en operar de este modo:

Los valores de P y d^2 se ajustan a una recta:

$$P - P_0 = \beta d^2 \quad (4.3)$$

calculándose la microdureza corregida por la expresión:

$$MH_c = K(P - P_0)/d^2 = K\beta \quad (4.4)$$

Para interpretar la ordenada en el origen P_0 se hace el siguiente razonamiento:

Si la punta del penetrador fuera geométricamente perfecta, por pequeña que fuera la carga aplicada, la tensión en sus proximidades se haría infinita, de modo que el diamante se introduciría en el material a ensayar. Sin embargo, si no se cumpliera el requisito geométrico antes exigido, dada la finitud de la tensión, para penetrar en el material sería necesario aplicar una carga mínima, P_0 , que, lógicamente, ha de ser función del estado de la punta del penetrador y de las propiedades mecánicas superficiales de la muestra, pero no de la carga aplicada, P . Si P_0 es pequeña frente a P , entonces la dureza resultará independiente del peso que actúa sobre el penetrador.

En este trabajo se va a preferir esta segunda interpretación frente a la primera para explicar la relación entre la microdureza y la carga aplicada por las razones antes expuestas.

Otra causa de que la microdureza dependa de la carga, que está relacionada con el comportamiento del propio material a ensayar, es el endurecimiento por deformación. Para algunos materiales, la tensión real en fluencia, $\bar{\sigma}$, es dependiente de la deformación real, $\bar{\epsilon}$, viniendo aquélla dada por una función creciente de ésta. Un material de estas características se dice que endurece por deformación. Como indica Tabor [113], en muchas aplicaciones es posible representar este comportamiento por medio de una expresión del tipo:

$$\bar{\sigma} = A\bar{\epsilon}^x \quad (x > 0) \quad (4.5)$$

Cuando se realiza un ensayo de dureza con un penetrador geoméricamente perfecto, la propia dureza representa la presión que actúa sobre la muestra, mientras que la diagonal de la huella da una medida de la deformación. Para un material que endurece por deformación, la fórmula anterior quedará:

$$MH = KP/d^2 = Ad^x \quad (x > 0) \quad (4.6)$$

El valor de d^2 despejado de la última ecuación resulta ser:

$$d^2 = (KP/A)^{2/(2+x)} = Bp^y \quad (0 < y < 1) \quad (4.7)$$

con lo que la expresión de la microdureza queda:

$$MH = KP/(Bp^y) = Cp^z \quad (0 < z < 1) \quad (4.8)$$

pudiéndose interpretar el parámetro C como el valor de la microdureza medida bajo una carga unidad.

Cuando se mide la microdureza de un material que endurece por deformación con un aparato que dispone de un penetrador

imperfecto, que es el caso que nos ocupa, hay que superponer los dos modelos anteriores. Para ello hay que tener presente que la carga efectiva, la que realmente actúa sobre la muestra, no coincide con la carga total aplicada, P , sino que viene dada por la diferencia entre ésta y la carga umbral, P_0 . En este caso, el valor de la diagonal observada se obtendrá sustituyendo P por $P-P_0$ en la ecuación (4.7), quedando:

$$d^2 = B(P-P_0)^y \quad (0 < y < 1) \quad (4.9)$$

Como el valor de la microdureza es proporcional al cociente entre la carga aplicada, P , y el cuadrado de la diagonal observada, resulta:

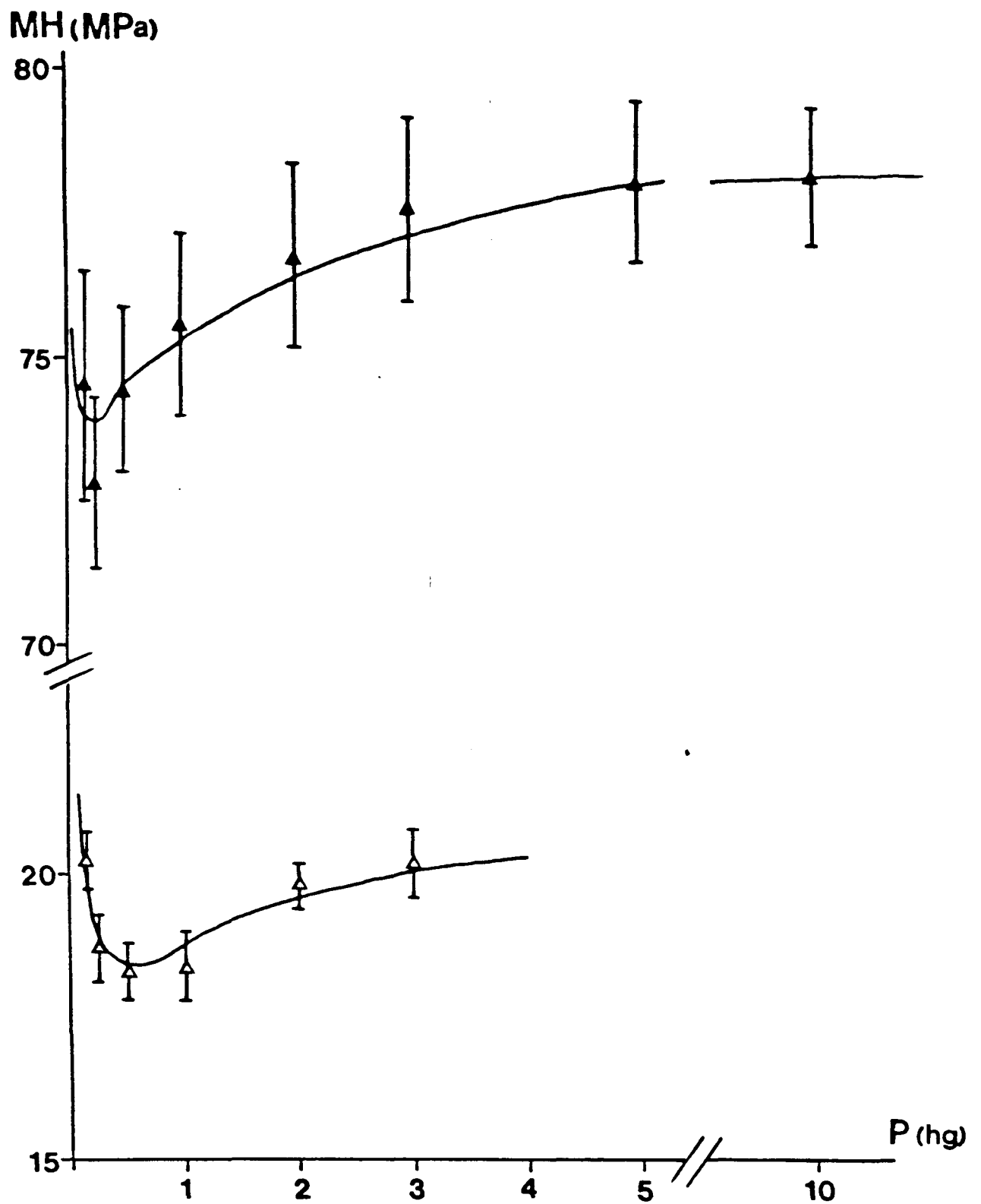
$$MH = KP/(B(P-P_0)^y) = CP/(P-P_0)^y \quad (0 < y < 1) \quad (4.10)$$

Esta función es decreciente en el intervalo de cargas que va de P_0 a $P_0/(1-y)$ y creciente cuando P es mayor que $P_0/(1-y)$.

Para estudiar la influencia sobre la microdureza del peso aplicado se tomaron medidas a temperatura constante para diferentes muestras de polietileno y polipropileno, con distintos valores de la carga y con un tiempo de contacto de 10 s en todas las experiencias.

La imposibilidad de medir diagonales mucho mayores de 500 μm limitó la carga superior a aplicar cuando se trabajó sobre las muestras más blandas. Por otro lado, debido a problemas de enfoque, no fue posible utilizar cargas inferiores a 100 g al medir la microdureza de los polipropilenos.

Los resultados de algunas de las medidas sobre muestras de polietileno aparecen representados en la figura 4.1, y presentan un comportamiento similar al del resto de los polietilenos. Ya que la variación de la microdureza con la carga sigue una curva similar a la predicha por el último modelo considerado, los valores experimentales se ajustaron a una ecuación del tipo



Figur 4.1: Variación de la microdureza con la carga para dos muestras de polietileno. Las líneas corresponden a los valores que resultan de ajustar los datos a una ecuación del tipo de la (4.9)

(4.9). En la tabla 4-1 se recogen las medidas junto con los valores calculados, pudiéndose observar la validez del modelo escogido. En la tabla se observan las siguientes regularidades:

- La carga umbral, P_0 , para la mayoría de las muestras estudiadas, es de, aproximadamente, 0'6 g, del mismo orden que la obtenida por Ania [8] en sus experiencias.

- El exponente oscila entre 0'92 y 0'99, valores muy cercanos a la unidad, lo que indica que los materiales considerados endurecen por deformación de una forma no demasiado acusada.

Los valores de las medidas realizadas sobre polipropileno (figura 4.2) conducen a valores de la microdureza prácticamente independientes de la carga en el intervalo considerado ($P > 100$ g). Dada la magnitud de los pesos aplicados, no es posible obtener a partir de estos datos una estimación razonable de la carga umbral.

Apoyándose en estos resultados, se decidió escoger una carga $P = 100$ g para todas las medidas, siempre que las exigencias del experimento en cuestión no recomienden otra cosa, por las siguientes razones:

Aunque la microdureza del polipropileno no se ve afectada por el valor de la carga, por lo menos en el intervalo considerado, sin embargo, las dimensiones de la huella, sí. Para evitar, en la medida de lo posible, efectos debidos a la plataforma del durómetro, sobre todo cuando se trabaja con muestras delgadas, es conveniente que las huellas sean pequeñas. Como sobre el polipropileno las menores huellas se observaron con una carga de 100 g, se decidió emplear ésta para las medidas posteriores.

La posición del mínimo de la microdureza para las muestras de polietileno estudiadas se encuentra para $P < 43$ g y a partir de

TABLA 4.1

Valores experimentales y calculados a través de (4.9) de las diagonales de las huellas Vickers para varios polietilenos (los valores de P y P_0 se dan en gramos y los de d en micras).

P	HDPE C20		HDPE 6006	
	$P_0=0'6, B=273, y=0'977$		$P_0=0'6, B=348, y=0'980$	
	d_{exp}	d_{cal}	d_{exp}	d_{cal}
15	60'5	60'7	69'5	68'9
25	79	78'4	90'5	89'2
50	110'5	110'4	128	126'1
100	155	155'3	178'5	177'6
200	217'5	218	253	249'8
300	265	265'9	311	304'8
500	341	341'2	396'5	391'7
1000	482	478'7	557'5	550'2

P	LLDPE 0'934		LLDPE 0'930	
	$P_0=0'7, B=611, y=0'980$		$P_0=0'5, B=788, y=0'983$	
	d_{exp}	d_{cal}	d_{exp}	d_{cal}
15	91	91	105	104'5
25	118	118	134'5	135'3
50	169'5	166'9	192'5	191'1
100	239	235'2	270	269'4
200	331	331	379'5	379'2
300	399	404	463'5	463
500	514	519'1	--	--
1000	--	--	--	--

CONTINUACION TABLA 4.1

P	LLDPE 0'927		LLDPE 0'917	
	$P_0=0'65, B=918, y=0'979$		$P_0=3'5, B=1140, y=0'920$	
	d_{exp}	d_{cal}	d_{exp}	d_{cal}
15	110'5	111'6	116	116'8
25	148	144'6	156	155'8
50	206	204'3	223	222
100	288'5	287'8	314	311
200	403	404'7	428	431'2
300	495	493'8	520	520'4
500	--	--	--	--
1000	--	--	--	--

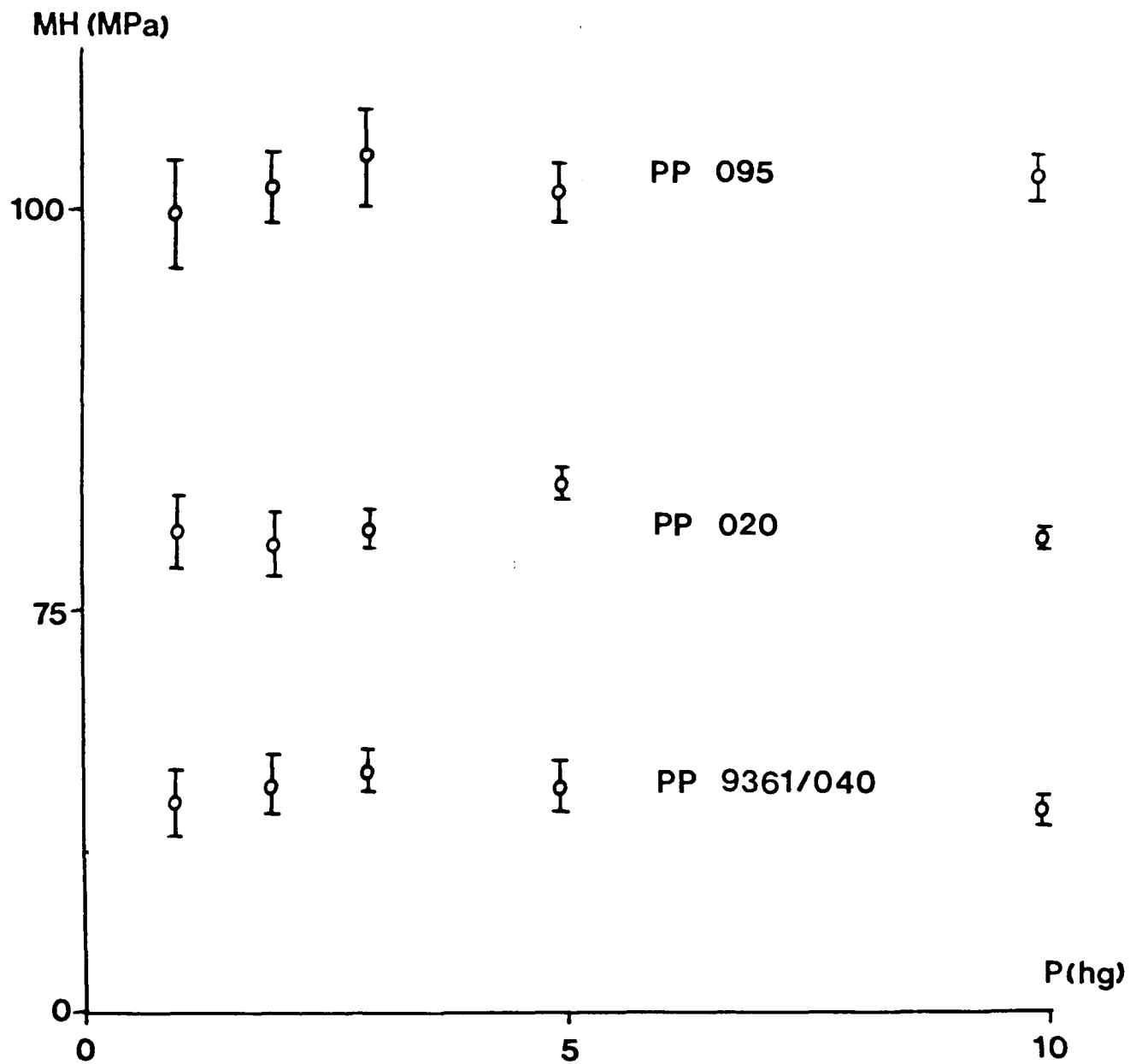


Figura 4.2: Variación de la microdureza con la carga para tres muestras de polipropileno.

éste la curva MH vs. P crece de forma suave. Trabajando con una carga de 100 g se obtiene, por tanto, una dureza similar a la que resultaría con cargas mayores, siendo menor el tamaño de las huellas, razón que llevó a seleccionar como carga de trabajo la anteriormente citada.

4.1.2.2 Variación de la microdureza de poliolefinas con el tiempo de aplicación de la carga

En 1921, Nutting [88] propuso una ecuación de la forma:

$$\epsilon = \psi \sigma \beta_t^n \quad (4.11)$$

para estudiar fenómenos de fluencia en metales y, posteriormente, Buchdahl y Nielsen [26] verificaron que también era aplicable para algunos sistemas polímeros, como, por ejemplo, poli(estireno), copolímeros estireno-butadieno y poli(cloruro de vinilo).

Este tipo de comportamiento resulta coherente con el observado por Baltá Calleja [13], quien comprobó que la variación de la microdureza con la carga venía dada por una expresión del tipo de la (4.11):

$$MH = MH_{1s} t^{-n} \quad (4.12)$$

donde MH_{1s} representa el valor extrapolado de la microdureza para un tiempo de contacto de un segundo y n es un exponente que, de alguna forma, da una medida de la velocidad con que evoluciona el tamaño de la huella mientras la carga permanece aplicada.

Para estudiar el efecto que produce el tiempo de aplicación de la carga sobre la microdureza de las poliolefinas objeto de este trabajo, se realizaron medidas de dureza a carga y temperatura constantes y con tiempos de contacto variables entre 5 y 600 s. Los resultados experimentales se ajustaron por el método de los mínimos cuadrados a una expresión potencial como la (4.12). Las medidas correspondientes a algunas de las muestras se

representan en la figura 4.3 mientras que en la tabla 4-2 se recogen los parámetros obtenidos en el ajuste. Como los coeficientes de correlación son bastante buenos, mayores de 0'97 para todas las muestras estudiadas, queda justificada la dependencia funcional escogida.

Baltá Calleja [13] sugiere que el exponente de la ecuación (4.12) depende de la temperatura de cristalización y de efectos de templado, aunque sin presentar resultados experimentales. Con objeto de aportar información cuantitativa sobre este punto, se analizan a continuación los resultados de la tabla 4-2. En ésta se puede observar que para las muestras de polietileno el exponente oscila entre 0'06 y 0'105 y que para un polímero dado toma valores distintos dependiendo del método de preparación de la probeta o, lo que es lo mismo, de su cristalinidad. De las medidas que se realizaron sobre un polietileno lineal, el 6006, y sobre otro lineal de baja densidad, de densidad nominal 0'930, se observa que el valor del exponente n que se obtiene con enfriamientos lentos es mayor que el que resulta para enfriamientos rápidos, dicho de otra forma, que para un polietileno dado n resulta creciente con la cristalinidad. Cuando se comparan diferentes polietilenos cristalizados por el mismo procedimiento, se ve que el valor de n resulta más elevado para los polietilenos lineales (del orden de 0'1) que para los ramificados (entre 0'06 y 0'095), resultado que es coherente con las consideraciones teóricas de de Gennes [48], que señala que el tiempo de reptación crece al aumentar el número de ramificaciones, tendiendo a infinito para polímeros muy ramificados. Como la cristalinidad alcanzada, a igualdad de condiciones de enfriamiento, depende de las ramificaciones, disminuyendo al crecer su número y longitud, de nuevo resulta el exponente n una función creciente de la cristalinidad. En la figura 4.4, donde se representa el valor de n frente a la microdureza medida a 10 s, que como se verá más adelante en este capítulo crece con la cristalinidad, se puede observar la tendencia señalada. Este resultado indica que las dimensiones de la huella aumentan con mayor velocidad cuanto más cristalina es

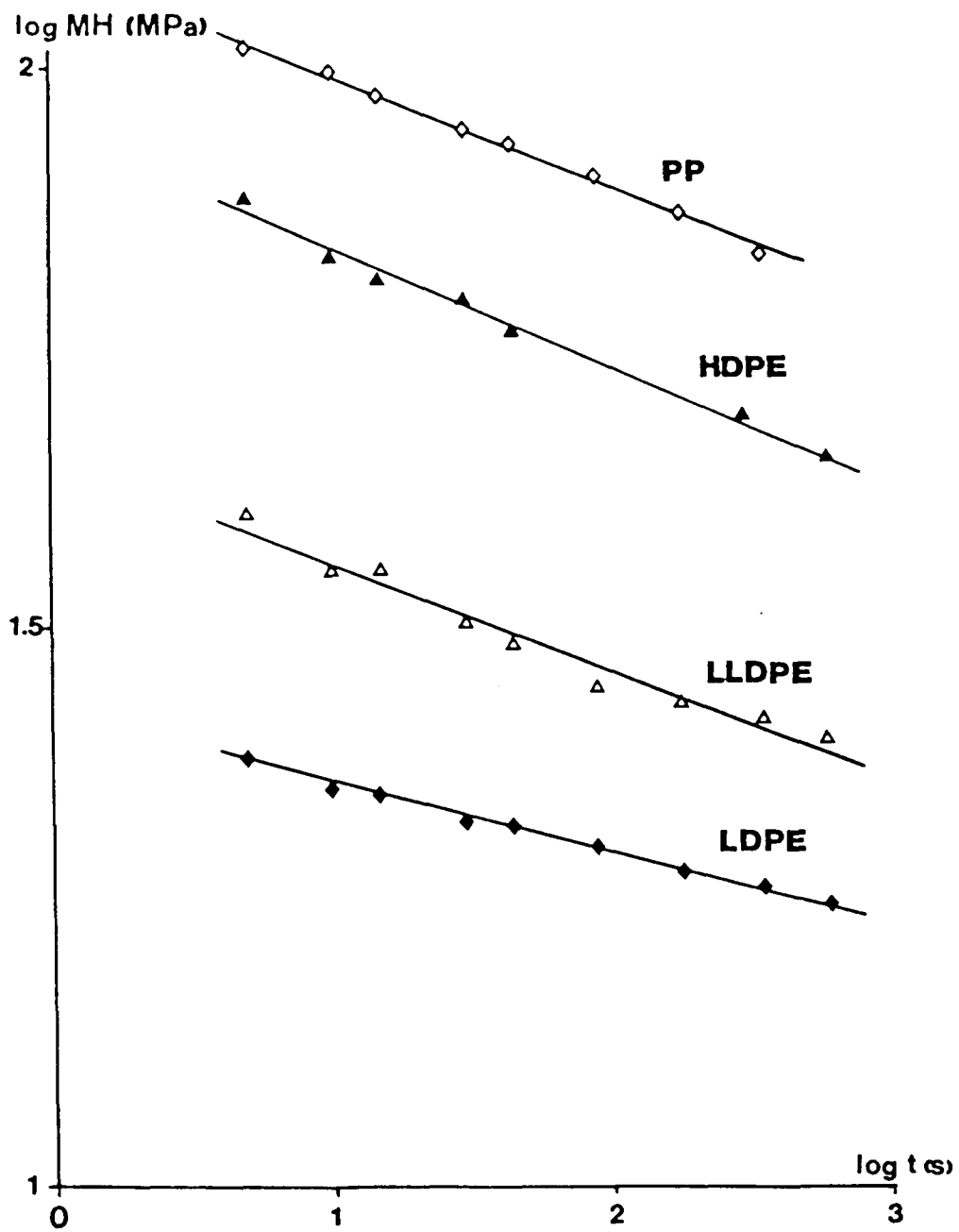


Figura 4.3: Variación de la microdureza con el tiempo de aplicación de la carga para cuatro poliolefinas.

TABLA 4.2

Valores de los parámetros resultantes del ajuste de los datos experimentales a una ecuación del tipo (4.12).

MATERIAL	CRISTALIZACION	MH _{1s} (MPa)	n
HDPE 6006	lenta	88	0'105
	rápida	72	0'086
HDPE 6080	lenta	70	0'101
LLDPE 0'934	lenta	45	0'095
LLDPE 0'930	lenta	40	0'073
	rápida	27	0'068
LLDPE 0'927	lenta	27	0'078
LLDPE 0'917	lenta	25	0'070
LDPE 046	lenta	26	0'061
PP 095	rápida	123	0'097
PP 070	rápida	89	0'081
PP 060	rápida	89	0'075
PP 040	rápida	82	0'115



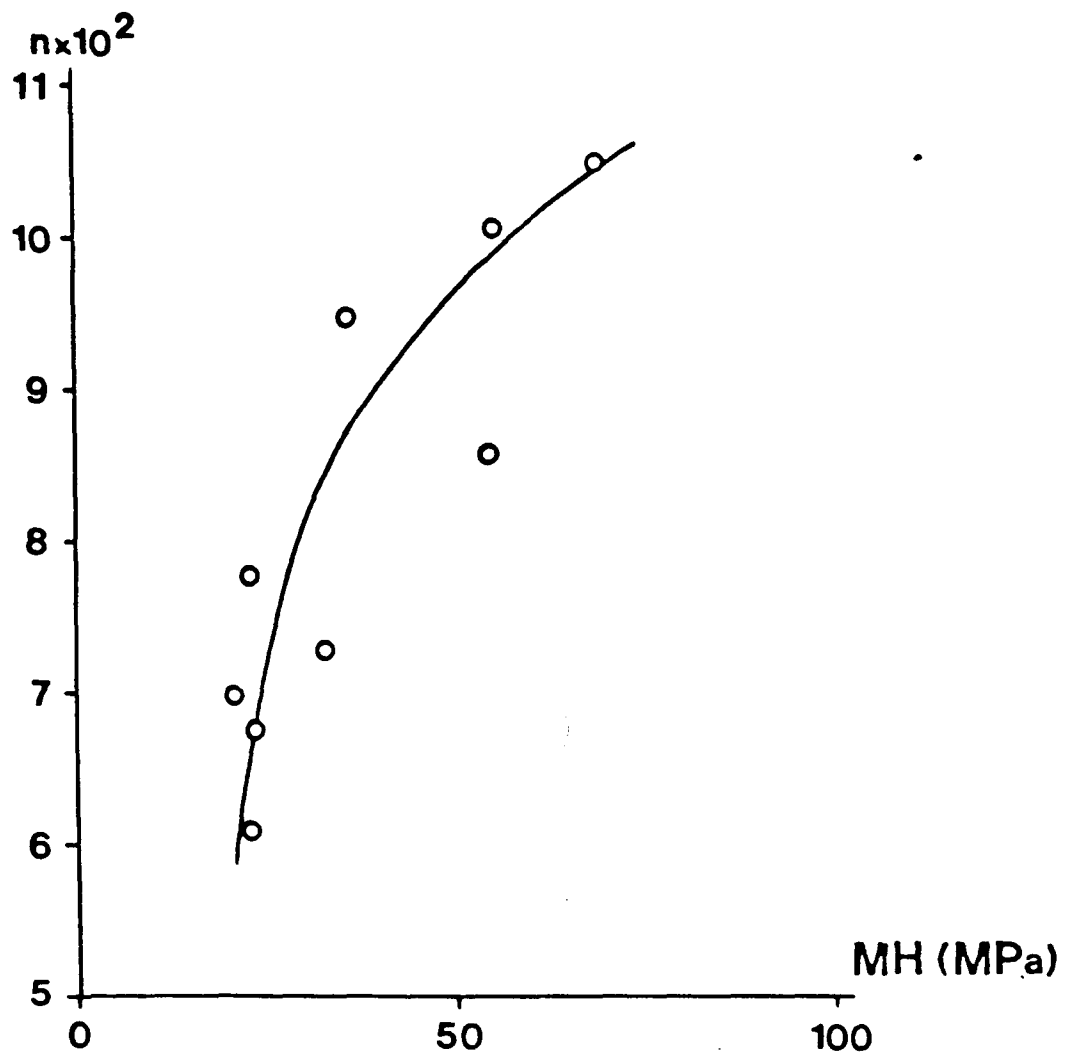


Figura 4.4: Influencia de la microdureza sobre el exponente n de la ecuación (4.12) para diversos polietilenos.

una muestra.

4.1.2.3 Microdureza de poliolefinas en función de la temperatura

De acuerdo con el objetivo general que se señala al comienzo de este capítulo, se pretende estudiar como influye la temperatura a la que se realiza el ensayo sobre la microdureza en el rango de variación de aquélla que se tiene en el laboratorio. Como no se disponía de platina de calentamiento acoplada al microdurómetro, no se ha podido investigar en un intervalo más amplio de temperaturas. Aprovechando los cambios de temperatura que a lo largo del año se producían en el laboratorio donde se midió, se siguió la variación de la microdureza para una muestra de polietileno lineal (el 6006) en el intervalo de temperaturas que va de 15 a 32°C. Con objeto de asegurar el equilibrio térmico se montaba la muestra sobre el durómetro 1 hora antes de realizar la medida y la temperatura se leyó sobre un termómetro cuyo bulbo se encontraba en contacto con la plataforma. Los resultados de estas experiencias se recogen en la figura 4.5.

De acuerdo con lo propuesto por Martínez Salazar y otros [76], los resultados de estas experiencias se ajustaron a una curva exponencial del tipo:

$$MH = MH_0 \exp(-\beta T) \quad (4.13)$$

donde MH_0 es una constante y β es el coeficiente de temperatura de la microdureza. El coeficiente de correlación resultante del ajuste fue de 0'996 y para se obtuvo el valor 0'019 K⁻¹, que es algo superior al que se da en la referencia arriba citada (0'014 K⁻¹), pero del mismo orden de magnitud. El valor medido del coeficiente de temperatura de la microdureza indica que a un aumento de la temperatura de 1°C, dentro del intervalo considerado, le corresponde una disminución de la microdureza del orden del 2%, cambio relativamente suave pero no despreciable. El hecho de que la microdureza de los polietilenos y polipropilenos no varien bruscamente cuando se mide a las temperaturas del laboratorio era esperable, ya que éstas se encuentran alejadas de

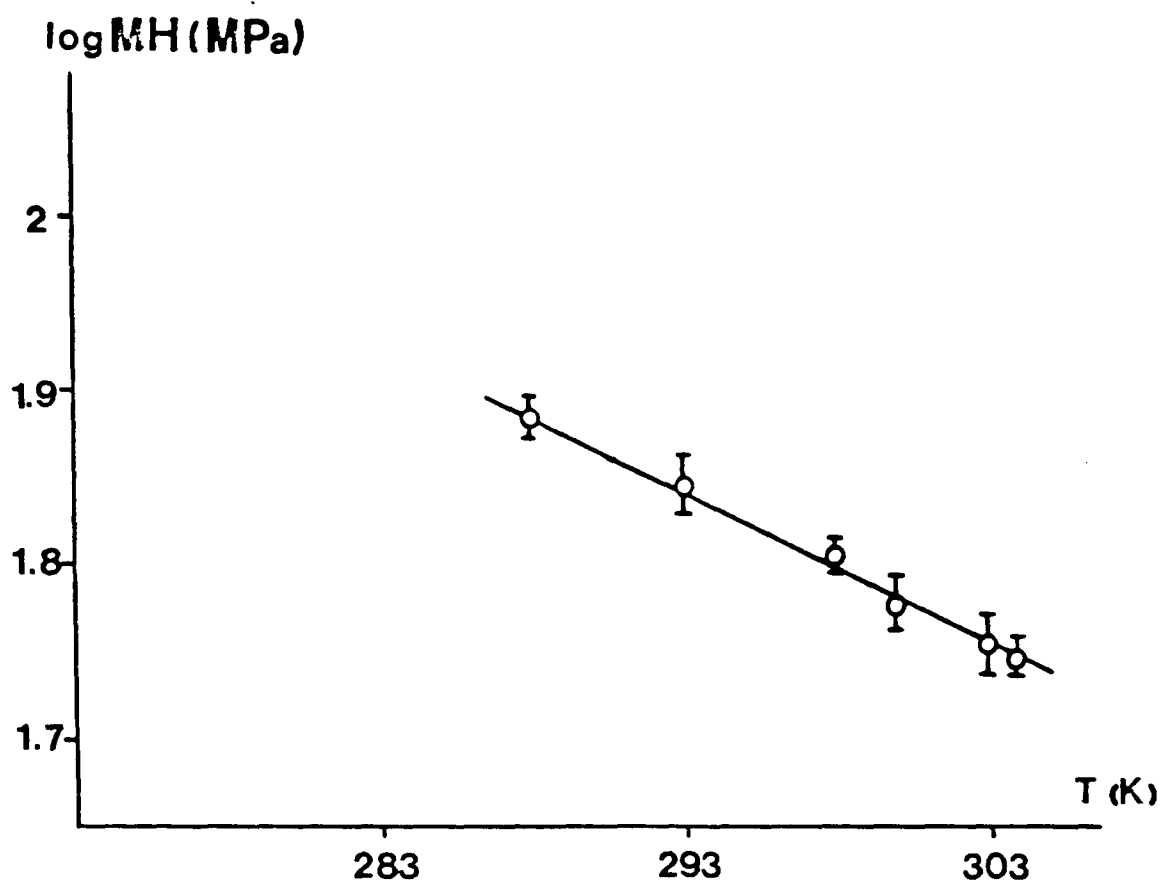


Figura 4.5: Variación de la microdureza con la temperatura para una muestra de poletileno 6006 entre 15 y 32°C.

las correspondientes a cualquiera de las transiciones de estos polímeros (ver apartados 2.3.1 y 2.3.2).

Para verificar que los factores considerados garantizan la reproducibilidad de las medidas y comprobar que los resultados obtenidos con el durómetro que se empleó habitualmente, un Shimadzu modelo M, son correctos, se realizaron algunas medidas sobre varias de las muestras con otro microdurómetro Leitz Miniload 2, apareciendo una excelente concordancia entre las dos series de resultados, como se puede comprobar en la tabla 4-3

Como conclusión de estos apartados 4.1, se puede señalar que los resultados de dos medidas de microdureza en polímeros solo serán comparables si las condiciones de realización de los experimentos (carga aplicada, tiempo de contacto y temperatura) fueron las mismas.

4.2 Relación entre microdureza y estructura para poliolefinas

El grado de cristalinidad alcanzado por un polímero en un proceso de cristalización isotérmica depende fuertemente del peso molecular del material estudiado. Así, por ejemplo, según comprobaron Ergöz y otros [34] para polietileno lineal cristalizado a 130°C, la cristalinidad límite que se alcanza es del 80% cuando se trabaja con una fracción de peso molecular $1'15 \cdot 10^4$ y solo llega al 35% si el peso molecular es de $1'2 \cdot 10^6$. El peso molecular no solo afecta al valor límite de la cristalinidad, además regula la cinética de la cristalización, dependiendo la velocidad de una forma no monótona de la variable considerada. Resultados similares fueron obtenidos por Allen y Mandelkern [6] al estudiar el comportamiento del poli (óxido de etileno). Otros sistemas muestran el mismo comportamiento que parece ser un hecho general en polímeros.

Otro factor que afecta de forma importante la cristalinidad desarrollada por un polímero es la presencia de irregularidades en la cadena. Mandelkern [68] ha recogido datos de diversas publicaciones a este respecto y se puede comprobar que al

TABLA 4-3

Comparación de las microdurezas obtenidas con los microdurómetros Shimadzu (MH_S) y Leitz (MH_L) en idénticas condiciones sobre varios polietilenos.

MATERIAL	CRISTALIZACION	MH_S	MH_L
HDPE 6006	Lenta	76 ± 2	75.5 ± 2.5
	Rápida	66.5 ± 1.5	67 ± 2
LLDPE $\rho=0.934$	Lenta	33.5 ± 1	34 ± 0.5
	Rápida	24 ± 1	23.5 ± 1
LDPE 033	Lenta	19 ± 0.5	19 ± 0.5
	Rápida	16.5 ± 1	16 ± 0.5

aumentar el porcentaje molar de ramificaciones del 0'5 al 7, la cristalinidad alcanzada por diversos copolímeros de etileno y por polietilenos ramificados rápidamente cristalizados cae del 50 al 5%. Además, según señala el último autor mencionado, para los copolímeros y los polietilenos ramificados, el peso molecular no influye en la cristalinidad, salvo para valores extremos del mismo y los resultados obtenidos son independientes de la naturaleza química de los grupos laterales, siempre que éstos sean más voluminosos que el grupo metilo. Esto se debe a que, como se señaló en el capítulo 2, los grupos metilos son lo suficientemente pequeños como para poder ser incorporados a las regiones cristalinas.

De acuerdo con Mandelkern [68], las variables consideradas no solo influyen sobre el grado de cristalinidad, además afectan al espesor de los cristalitos. Para muestras de polietileno lineal cristalizadas isotérmicamente con pequeños subenfriamientos, aparecen cristales grandes y bien desarrollados si el peso molecular es reducido; cuando los pesos moleculares son altos, solamente se observan laminillas pequeñas. Cuando disminuye la temperatura de cristalización, la perfección de los cristalitos resulta menor al curvarse éstos y disminuir sus dimensiones laterales, mientras que el ángulo formado por las cadenas con las normales a los planos basales de los cristalitos aumenta. La introducción de grupos laterales en las cadenas disminuye el espesor de los cristalitos para una historia térmica dada. Así, mientras que los mayores cristalitos detectados en polietileno lineal tienen un espesor de 1000 \AA , la presencia de un 0'6% de ramificaciones, lo reduce a 125 \AA . De nuevo, los resultados no dependen de la naturaleza de los grupos laterales si éstos no son metilos.

A partir de lo anterior se comprende que la estructura de un polímero semicristalino depende de una forma compleja de un conjunto de variables que van desde la regularidad y longitud de la cadena hasta la historia térmica. Esta estructura, según se ha comentado anteriormente, determina las propiedades físicas de los

polímeros. En concreto, en lo que se refiere a las propiedades mecánicas del polietileno, Popli y Mandelkern [98] han verificado que la tensión y el alargamiento a la rotura están relacionados con el peso molecular, la tensión de fluencia lo está con el grado de cristalinidad y el módulo elástico con el espesor de los cristalitos y el peso molecular. En consecuencia, parece razonable esperar que la microdureza, en definitiva otra característica mecánica del polímero, dependa de la estructura.

4.2.1 Relación entre microdureza y cristalinidad

El objetivo de este apartado es estudiar cómo se ven afectadas las microdurezas del polietileno y del polipropileno por la extensión de la cristalinidad y justificar esta dependencia. El tema de la influencia de la estructura sobre la microdureza en polímeros ha sido escasamente tratado en la literatura pudiéndose destacar entre los trabajos que se refieren a él los siguientes:

Bowman y Bevis [22] relacionaron las orientaciones de las entidades cristalinas en barras de poli (4 metil penteno 1) preparadas por inyección, llegando a detectar tres tipos principales de estructuras: equiorientadas o isótropas, con orientación paralela a la dirección de inyección y con orientación perpendicular.

Baltá Calleja y otros [13,14,15,16] han presentado varias publicaciones en las que se intenta llegar a una ecuación que relacione la microdureza de diversas muestras de polietileno con algunos de sus parámetros estructurales. En el modelo desarrollado por estos autores se parte de admitir que las regiones amorfas y las cristalinas del polietileno presentan unas durezas intrínsecas, MH_a y MH_c , y que la microdureza del material, MH , se puede escribir a partir de estas y del grado de cristalinidad por medio de la ecuación:

$$MH = (1-\lambda)MH_c + \lambda MH_a \quad (4.14)$$

La dureza de la fase amorfa la estiman del orden de 0'5 MPa, mientras que la de la fase cristalina resulta una función del espesor de los cristalitos, l_c , de la forma:

$$MH_c = MH_0 / (1 + b_1 l_c^{-1}) \quad (4.15)$$

donde la constante MH_0 es la dureza correspondiente a un cristal infinito, con un valor extrapolado de 170 MPa, y representa una cota superior para la microdureza del polietileno, mientras que b_1 es un parámetro que depende de las condiciones de preparación de la muestra y varía entre 10 y 20 nm. Si se acepta este modelo, la dureza intrínseca de los cristalitos resulta mucho más elevada que la de las regiones amorfas, de modo que la ecuación (4.14) se puede aproximar por:

$$MH = (1 - \lambda) MH_c = (1 - \lambda) MH_0 / (1 + b_1 l_c^{-1}) \quad (4.16)$$

Los resultados experimentales obtenidos por los autores citados sobre polietileno presentan un buen ajuste al modelo así como las medidas realizadas sobre parafinas por Baltá Calleja [14] y por Ania [9].

Una de las hipótesis básicas del modelo comentado es considerar que la energía empleada en deformar elásticamente el polímero es despreciable frente a la energía utilizada en la deformación plástica, es decir, frente al calor disipado en destruir los cristalitos que se encuentran bajo el penetrador. De hecho, la fórmula (4.15) se obtiene después de igualar la variación de energía potencial del penetrador, durante el proceso de medida, a este calor. Dicho de otro modo, este modelo presupone que la contribución a la microdureza de las regiones amorfas es despreciable.

A efectos de comparación con los resultados obtenidos en la parte experimental de este trabajo, en la figura 4.6 se recogen los valores de la microdureza frente a la cristalinidad publicados en la literatura. En esta gráfica se puede observar

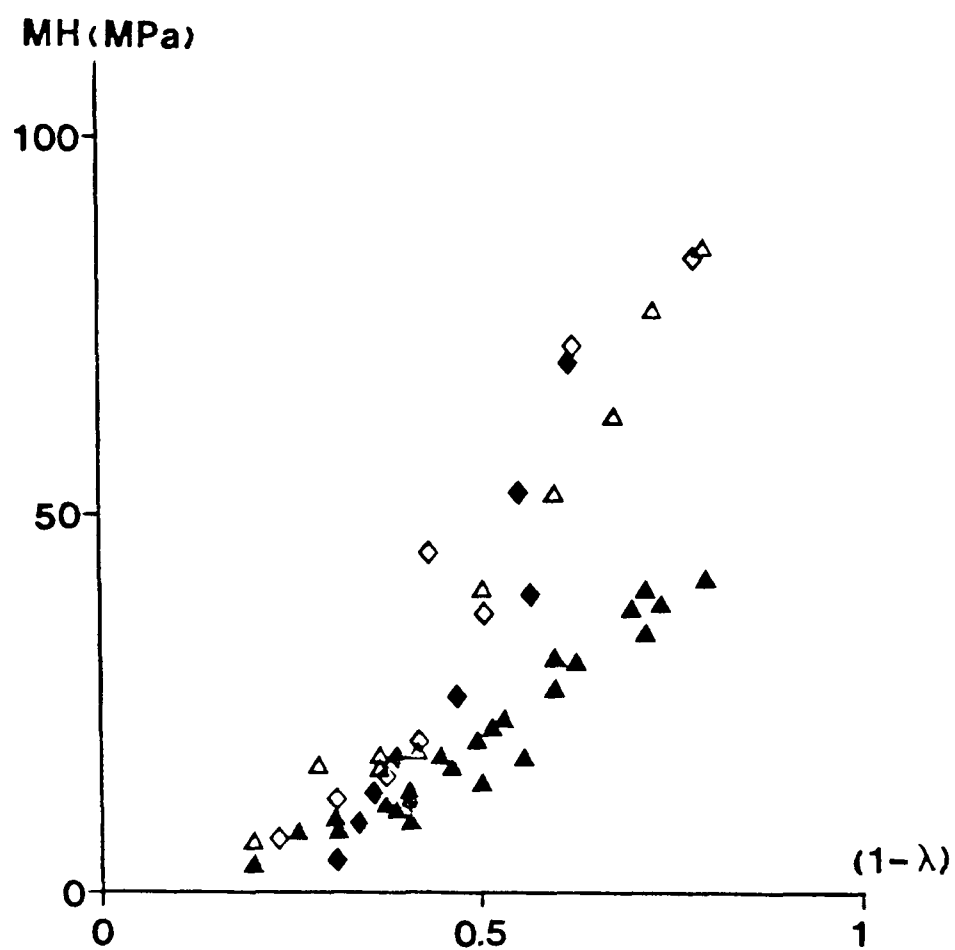


Figura 4.6: Variación de la microdureza con la cristalinidad. Los datos marcados con (▲) proceden de [14], los marcados con (◆) y con (◇), de [15] y los marcados con (Δ), de [16].

que la microdureza del polietileno presenta tendencia a crecer con la cristalinidad. La causa de que las medidas que proceden de la referencia [14] se encuentren por debajo de las otras es que el tiempo de contacto que se escogió en esta publicación fue de 20 minutos, mucho más largo que los utilizados en las restantes. Como ya se ha discutido en el apartado 4.1.2.2, el valor de la medida de la microdureza decrece al aumentar el tiempo de contacto.

4.2.1.1. Resultados y discusión

Para estudiar la variación de la microdureza con la cristalinidad de las muestras de polietileno, se prepararon en la prensa varias planchas a partir de los 13 materiales disponibles, siguiendo el procedimiento que se indica en el apartado 3.1. Con objeto de lograr diferentes densidades se enfriaron las planchas por distintos métodos que van, desde el enfriamiento lento en la prensa, con una velocidad aproximada de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta el subenfriamiento en aire líquido. Las densidades de cada una de las planchas resultantes del proceso anterior se midieron utilizando columnas de gradiente de densidad adecuadas, construidas según se describe en el apartado 3.2.1. A partir de los resultados de las densidades se calcularon las cristalinidades respectivas, empleando la fórmula (3.7). De este modo se obtuvieron los 49 resultados que se representan en las figuras 4.7 y 4.8. En éstas se puede observar que el intervalo de densidades cubierto va de 0.915 a 0.965 g/cm^3 y el de cristalinidades del 15 al 78%.

Al realizar el estudio correspondiente al polipropileno isotáctico, se siguió un camino similar al descrito en el párrafo anterior, con la salvedad de que no se pudieron obtener muestras por enfriamiento lento debido a que las planchas preparadas por este procedimiento desarrollaban una cristalinidad muy elevada, de modo que eran tremendamente frágiles y muy difíciles de manejar sin que se rompieran. Los valores de las densidades y cristalinidades frente a las microdurezas medidas en el polipropileno se representan en las figuras 4.9 y 4.10. Para

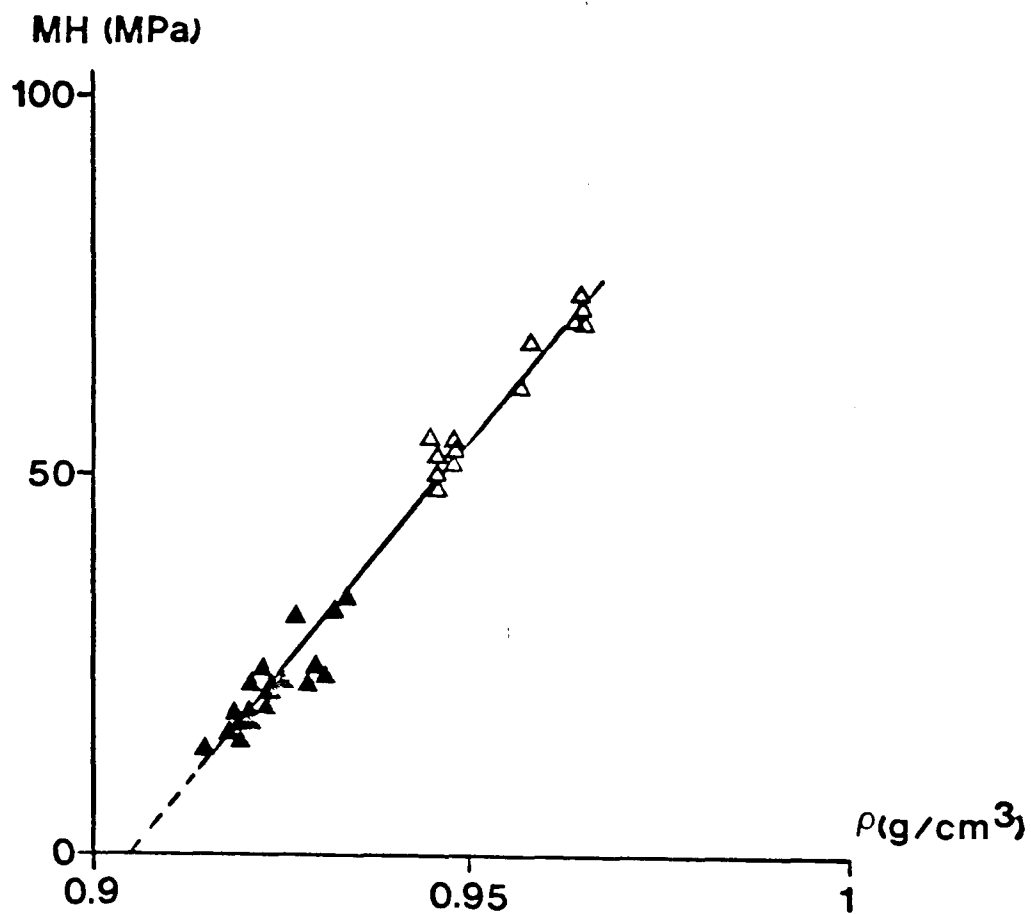


Figura 4.7: Relación obtenida en esta Tesis entre la densidad y la microdureza para el polietileno. Los puntos señalados con (Δ) corresponden a HDPE y los marcados con (\blacktriangle), a LLDPE y LDPE.

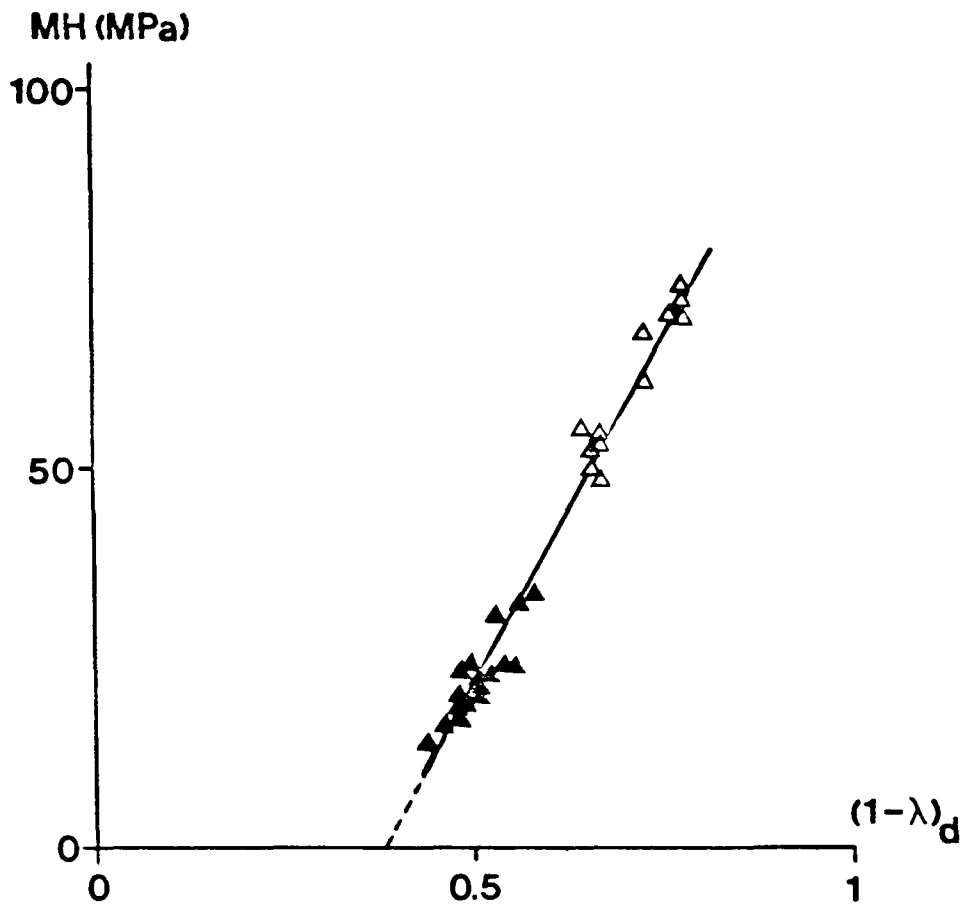


Figura 4.8: Relación obtenida en esta Tesis entre la cristalinidad y la microdureza para el polietileno. Los puntos señalados con (Δ) corresponden a HDPE y los marcados con (\blacktriangle), a LLDPE y a LDPE.

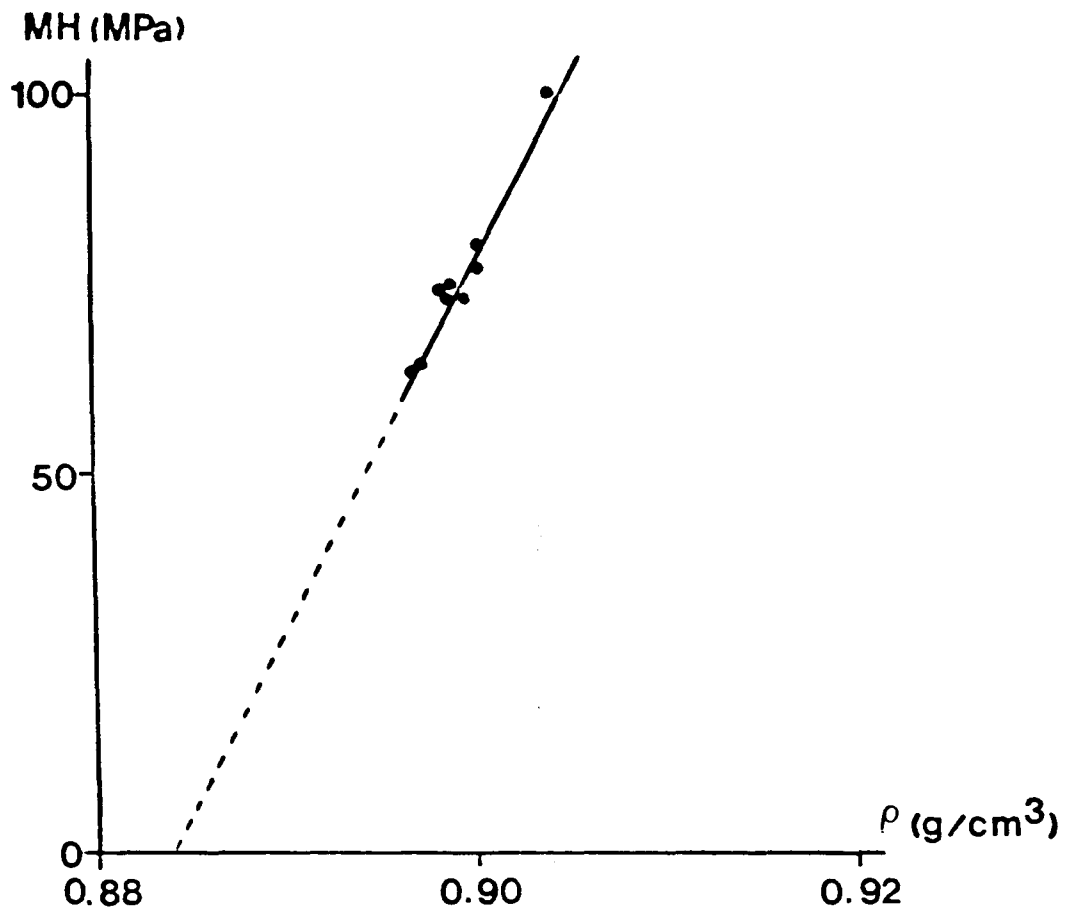


Figura 4.9: Relación obtenida en esta Tesis entre la densidad y la microdureza para el polipropileno.

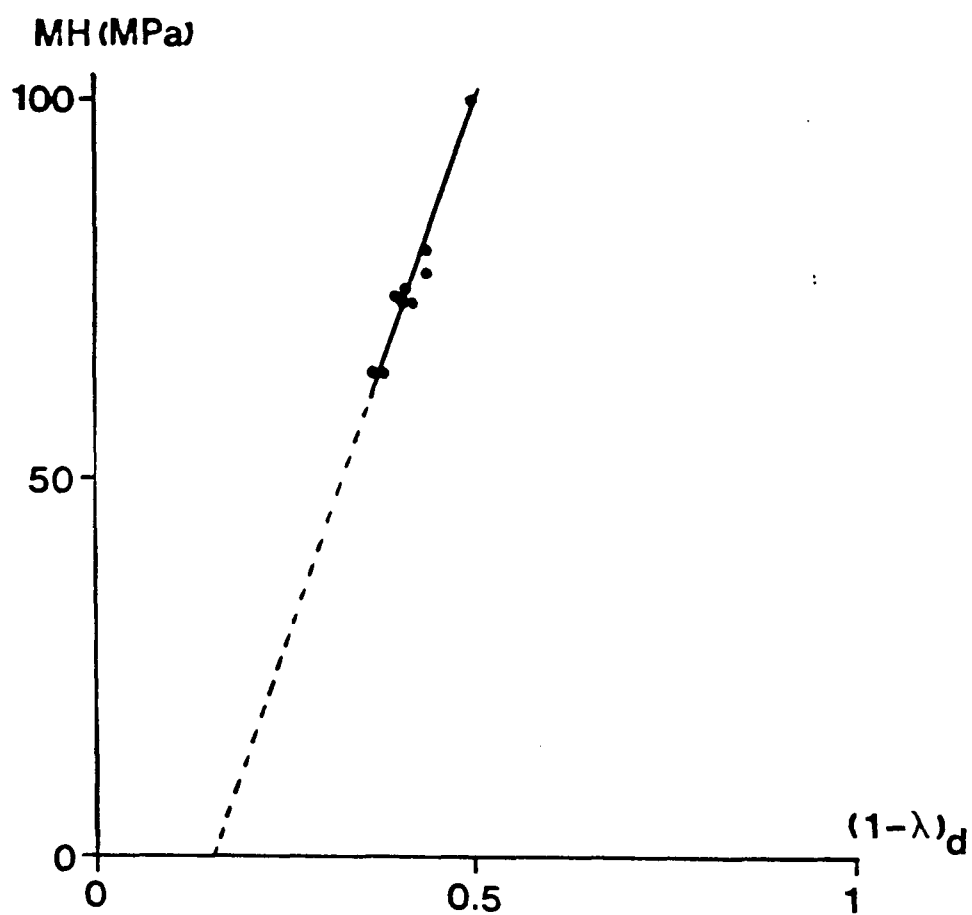


Figura 4.10: Relación obtenida en esta Tesis entre la cristalinidad y la microdureza para diferentes muestras de polipropileno isotáctico.

estos materiales, las densidades se distribuyen entre 0'897 y 0'904 g/cm³ y las cristalinidades entre el 38 y el 50%.

En la representación de la microdureza frente a la densidad, tanto para el polietileno como para el polipropileno, se observa que aquélla resulta una función creciente de ésta y que los resultados se pueden ajustar bien a una recta en ambos casos, ya que, realizando el ajuste por el método de los mínimos cuadrados, los coeficientes de correlación resultaron 0'989 y 0'970, respectivamente. Si se extrapola a microdureza nula, estas rectas cortan el eje de abcisas para densidades de 0'905 y 0'884 g/cm³, algo superiores a las de la fase amorfa de los polímeros estudiados.

Cuando se estudia la variación de la microdureza con la cristalinidad para las poliolefinas objeto de este trabajo, se observa que la primera crece con la segunda de una forma aproximadamente lineal. De hecho, si las medidas se ajustan a una recta, los coeficientes de correlación resultan casi iguales a los señalados en el párrafo anterior. Las rectas que se obtienen en estos ajustes extrapolan a microdureza nula para valores de la cristalinidad de 38 y 15% respectivamente. En un capítulo posterior se discutirá el significado de estos valores.

Para explicar estos resultados se puede considerar el polímero como un material compuesto formado por elementos relativamente rígidos (los cristalitos) y elementos que se deforman con relativa facilidad (las regiones amorfas e interfaciales), de modo que la resistencia que ofrece el polímero a ser deformado crece al aumentar el contenido del material que aparece en forma cristalina. Este modelo, evidentemente, es muy simplificado y, por tanto, no tiene en cuenta muchas características importantes de la estructura real del polímero: así, considerar los cristalitos y las zonas amorfas como regiones independientes supone no tener presente el papel fundamental que juegan las moléculas interconectantes y los entrecruzamientos físicos en la deformación de los polímeros; por otro lado,

tampoco tiene en cuenta el espesor de las regiones amorfas y cristalinas, que resulta de gran importancia a la hora de estudiar el comportamiento mecánico del polímero. Sin embargo, a pesar de sus evidentes limitaciones, el modelo considerado permite dar una explicación cualitativa de la relación existente entre la microdureza y la cristalinidad para las poliolefinas.

Por otra parte, resulta especialmente sorprendente que las medidas obtenidas sobre todas las muestras de polietileno se puedan ajustar a una única recta a pesar de sus diferentes características. Entre las muestras estudiadas aparecen polietilenos lineales y ramificados, con distintos pesos moleculares y distribuciones de ellos, y aunque no se han medido las dimensiones de los cristalitos y de las regiones amorfas, es razonable esperar que varíen para las distintas muestras consideradas. A pesar de todo ésto, no solo aparece la misma tendencia para las diferentes tipos de polietileno sino que, de acuerdo con los resultados experimentales, parece que, para estos materiales, la microdureza resulta una función unívoca del grado de cristalinidad.

La situación para los polipropilenos es diferente, en el sentido de que todos los materiales estudiados presentan la misma organización en sus cadenas (son isotácticos) y el intervalo de cristalinidades cubierto es mucho más estrecho, de modo que es razonable pensar que las diferencias estructurales entre las distintas muestras no han de ser muy importantes y, por tanto, no debe llamar la atención el que sea posible ajustar las medidas a una única recta.

De la discusión anterior se deduce la necesidad de estudios ulteriores, con el fin de separar la influencia sobre la microdureza de las variables que se mencionaron anteriormente, estudios que han de llevar a una mejor comprensión de los mecanismos de deformación que tienen lugar bajo el penetrador.

4.2.3. Influencia de la naturaleza del molde

Según aparece reflejado en la literatura, es posible encontrar diferentes tipos de estructuras en la superficie y en el interior de polímeros cristalizados a partir del estado fundido bajo condiciones adecuadas. En estos casos, las laminillas que nuclean en las proximidades de la superficie lo hacen en posiciones muy próximas, de modo que únicamente es posible el crecimiento en dirección perpendicular a la superficie, ya que el crecimiento lateral está impedido por las laminillas vecinas. Como consecuencia de estas circunstancias, las micrografías muestran unas estructuras superficiales con forma de varillas mientras que en el interior se observan esferulitas. La presencia y la extensión de estas zonas superficiales, llamadas regiones transcristalinas, viene determinada por la naturaleza del molde así como por la historia térmica de las muestras. Estas cristalizaciones se han observado en distintos polímeros, así, Kwei y otros [63], Fitchmun y Newman [42,43] y Huson y McGill [56] estudian la transcristalinidad en polietileno y en polipropileno, mientras que Peterlin [93] comenta que también se observa en poliamidas. El objeto de los comentarios que siguen es recoger información sobre la influencia de las condiciones de preparación de las muestras en este tipo de estructuras.

El primer factor a considerar es la naturaleza del molde: en el trabajo de Kwei y otros [63] se indica que superficies de cobre, aluminio y poli (tereftalato de etilo) son capaces de inducir transcristalinidad en el polietileno, del mismo modo que las de cobre lo hacen sobre el polipropileno. En el estudio de Fitchmun y Newman [42] se verificó que para polipropileno moldeado a 210°C y enfriado bajo presión hasta 65°C en 20 minutos, aparecían diferencias entre la estructura superficial y la del interior cuando los moldes eran de poli (tereftalato de etilo) o de poli (tetraflúor etileno), mientras que no aparecían si eran de un copolímero fluorado de etileno y propileno, óxido de aluminio u óxido de cobre. Huson y McGill [56] estudiaron las estructuras transcristalinas que aparecen en el polipropileno

cuando éste se cristaliza en contacto con un sustrato de poli (tereftalato de etilo). En este trabajo se señala la importancia de la topografía del molde sobre la aparición de este tipo de estructuras: al realizar las determinaciones experimentales, se observó que unas grietas accidentales existentes en un cubreobjetos inducían transcristalinidad de una forma muy acusada. Como consecuencia de este descubrimiento casual se estudió la influencia del tamaño de las grietas sobre la transcristalización, comprobándose que la actividad de las grietas grandes era muy limitada. Para explicar esta situación, se propuso que las grietas estrechas favorecían el prealineamiento de las cadenas del polímero, facilitando, por tanto, la nucleación.

Otro factor que también es importante cuando se estudia este fenómeno es la historia térmica, término en el que se incluye tanto las condiciones de cristalización como los gradientes de temperatura presentes en el enfriamiento de la muestra. En esta línea, Kwei y otros [63] prepararon muestras de polietileno enfriando por dos procedimientos diferentes: enfriando desde 160°C a temperatura ambiente en media hora y subenfriando en agua con hielo. El espesor de la región transcristalina en las muestras preparadas por el segundo método resultó mayor que en las otras, si bien su organización era menos perfecta. Estos resultados, en cualquier caso, son meramente indicativos, ya que en el estudio citado, como señalan los propios autores, este aspecto no se investigó de una forma sistemática. En el estudio de Fitchmun y Newman [42] esta cuestión se estudia de un modo más profundo y vale la pena destacar los siguientes resultados: en primer lugar, se indica que la fusión incompleta del polímero permite la supervivencia de embriones cristalinos que pueden actuar como núcleos de crecimiento en la subsecuente cristalización. Para comprobar la validez de esta afirmación se contó el número de estos núcleos por 100 μm en la superficie, para distintas temperaturas de fusión, observando que el número citado disminuía aproximadamente a la mitad (de 11 a 6) cuando la temperatura pasaba de 210 a

270°C. Por otro lado, se comprobó que cuando las muestras se cristalizaban en contacto con poli (tereftalato de etilo), un enfriamiento rápido no inducía transcristalinidad mientras que uno lento sí, resultando el espesor de la región transcristalina gobernado por la velocidad de cristalización. En cambio, con un sustrato de óxido de aluminio, el único efecto de la velocidad de cristalización era variar la distribución de tamaños entre las esferulitas superficiales y las del interior. En cualquier caso, estos autores se esforzaron en dejar patente que el gradiente térmico no es esencial para la formación de estructuras transcristalinas: para ello cristalizaron una muestra de polipropileno con una plancha de poli (tereftalato de etilo) situada cerca del centro con objeto de minimizar el gradiente térmico y, en este experimento, también se observó transcristalinidad.

De lo anterior se sigue que la aparición y desarrollo de las estructuras transcristalinas es un fenómeno muy complejo controlado por un gran número de variables y su estudio requiere la aplicación de técnicas delicadas. Dado que el espesor de estas capas transcristalinas es de unas cuantas micras (entre 25 y 50 según los materiales y condiciones) y que, según comprobaron Kwei y otros [63], es posible asignar distintas propiedades mecánicas a las estructuras transcristalinas y a las esferulíticas, se decidió explorar la posibilidad de estudiar este fenómeno por medio de la medida de microdurezas. Para ello se consideraron dos circunstancias: el espesor de las regiones transcristalinas es del orden de las profundidades alcanzadas por el penetrador y la determinación de microdurezas, como se discutirá en Capítulo 5 de esta Tesis, permite distinguir entre materiales con distintas propiedades mecánicas.

4.2.3.1. Resultados y discusión

Con objeto de estudiar la influencia de las condiciones de moldeo (presión, velocidad de enfriamiento y naturaleza de las placas) sobre la microdureza, se preparó una primera serie de planchas variando estos parámetros. Así se trabajó con presiones

de 0 y 1'5 MPa, se enfriaron las muestras entre los platos de la prensa o en agua con hielo y se utilizaron placas de diferentes materiales metálicos: cobre y aluminio. Sobre las ocho muestras así preparadas se midió la microdureza con una carga de 100 g, un tiempo de contacto de 10 s y a una temperatura de 21°C, recogiendo los resultados experimentales en la tabla 4-4. Estos resultados se trataron por el método de análisis de la varianza descrito en el texto de Peña [96] y los valores de los coeficientes representativos de los efectos y de las interacciones entre éstos aparecen también en la tabla 4-4. La conclusión de este análisis es que, de las variables que se manejan, con un nivel de significación del 95%, el único factor que afecta a la microdureza es la velocidad de enfriamiento, mientras que la naturaleza del molde metálico y la presión de moldeo, dentro de los límites que se consideran en este experimento, no influyen sobre la dureza.

La razón por la que la microdureza depende de la velocidad de enfriamiento está clara a la luz de lo discutido en el apartado 4.3.1 ya que, para un polímero dado, la historia térmica condiciona el grado de cristalinidad, parámetro estructural que, según se ha discutido ya, determina la microdureza de las poliolefinas.

Debido a que no se detectó ninguna variación de la microdureza con la naturaleza de las placas metálicas, se decidió preparar una segunda serie de planchas de polietileno que se moldearon entre láminas de cobre o de poli (tetraflúor etileno) con diferentes velocidades de enfriamiento. Además de medir la microdureza de estas muestras, se determinó su cristalinidad por técnicas calorimétricas, lo que dio información suplementaria sobre la estructura de los materiales estudiados. Los resultados experimentales se recogen en la tabla 4-5 y los termogramas se reproducen en las figuras 4.11 y 4.12.

De la observación de estos termogramas se pueden sacar las siguientes conclusiones:

TABLA 4-4

Diseño experimental 2^3 con replicación para estudiar la influencia de las condiciones de moldeo con placas metálicas sobre la microdureza del PE 6006.

Placas	Presión (MPa)	Cristalización	MH (MPa)	
Cu	0	lenta	70	69'5
Cromadas	0	lenta	69'5	70
Cu	1'5	lenta	71	69'5
Cromadas	1'5	lenta	69	69'5
Cu	0	rápida	52'5	53
Cromadas	0	rápida	52	52'5
Cu	1'5	rápida	53	53
Cromadas	1'5	rápida	53'5	52'5

Varianza residual: $s_R = 1'125$

Contraste con una nivel de significación del 95%: $= 3'45$

Efectos: $A = -1'75$ $B = 0'78$ $C = \underline{-68'25}$

Interacciones orden 2: $AB = -0'75$ $BC = 0'75$ $CA = 0'25$

Interacción orden 3: $ABC = 1'25$

TABLA 4.5

Influencia sobre la cristalinidad y la microdureza de la naturaleza del molde para muestras de HDPE 6006

Método de enfriamiento	Lento		Rápido	
Naturaleza del molde	Cu	Teflón	Cu	Teflón
MH (MPa)	68 1	72'5 1'5	48 1'5	47'5 1'5
$(1-\lambda)\Delta_H$	0'69	0'69	0'60	0'60

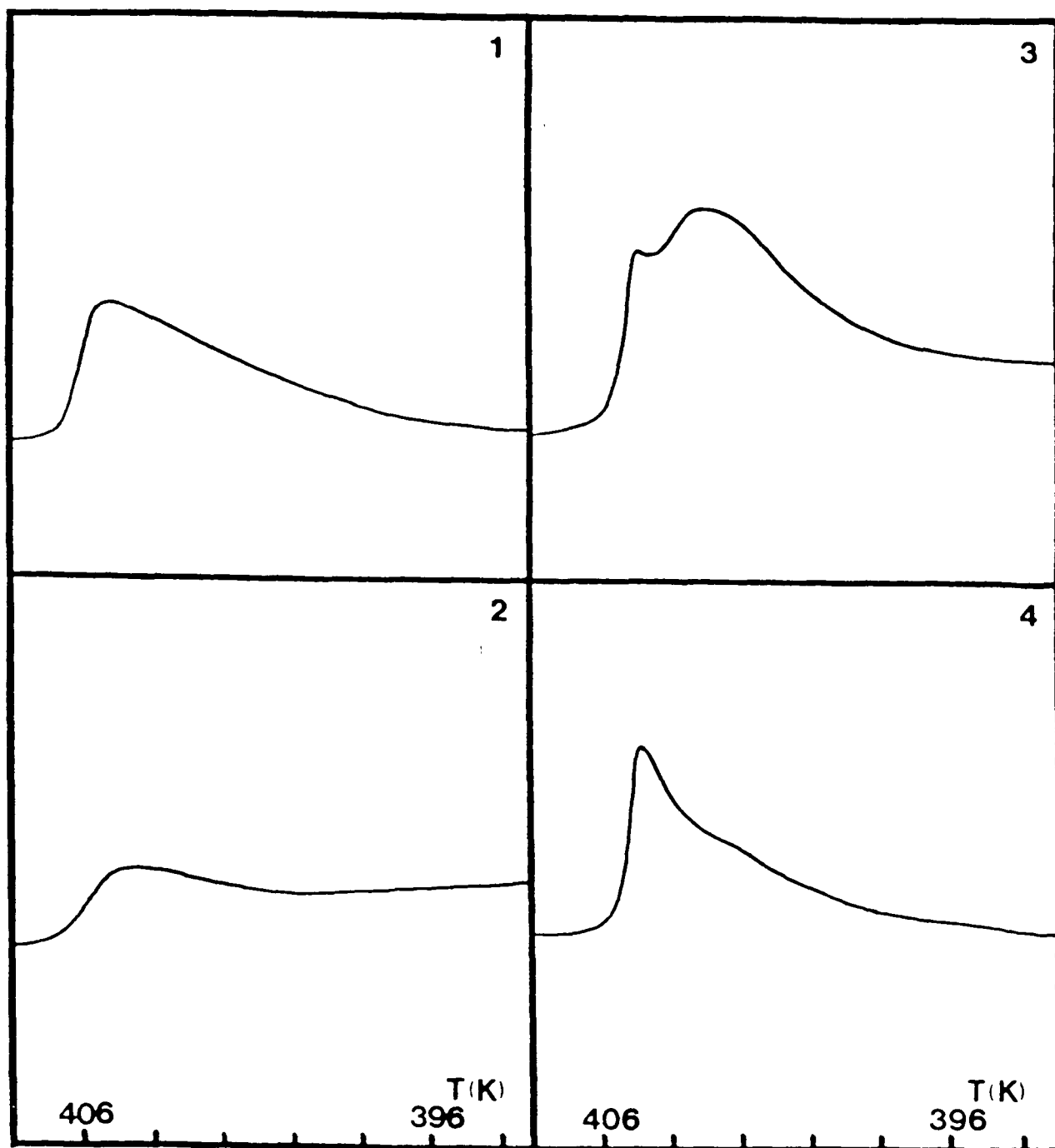


Figura 4.11: Termogramas de fusión para varias muestras de polietileno 6006 cristalizadas lentamente. Los números 1 y 2 corresponden a láminas, preparadas en contacto con cobre, con espesores de 38 y 88 μm y los 3 y 4 a láminas, moldeadas con poli (tetraflúor etileno), de espesores de 214 y 115 μm .

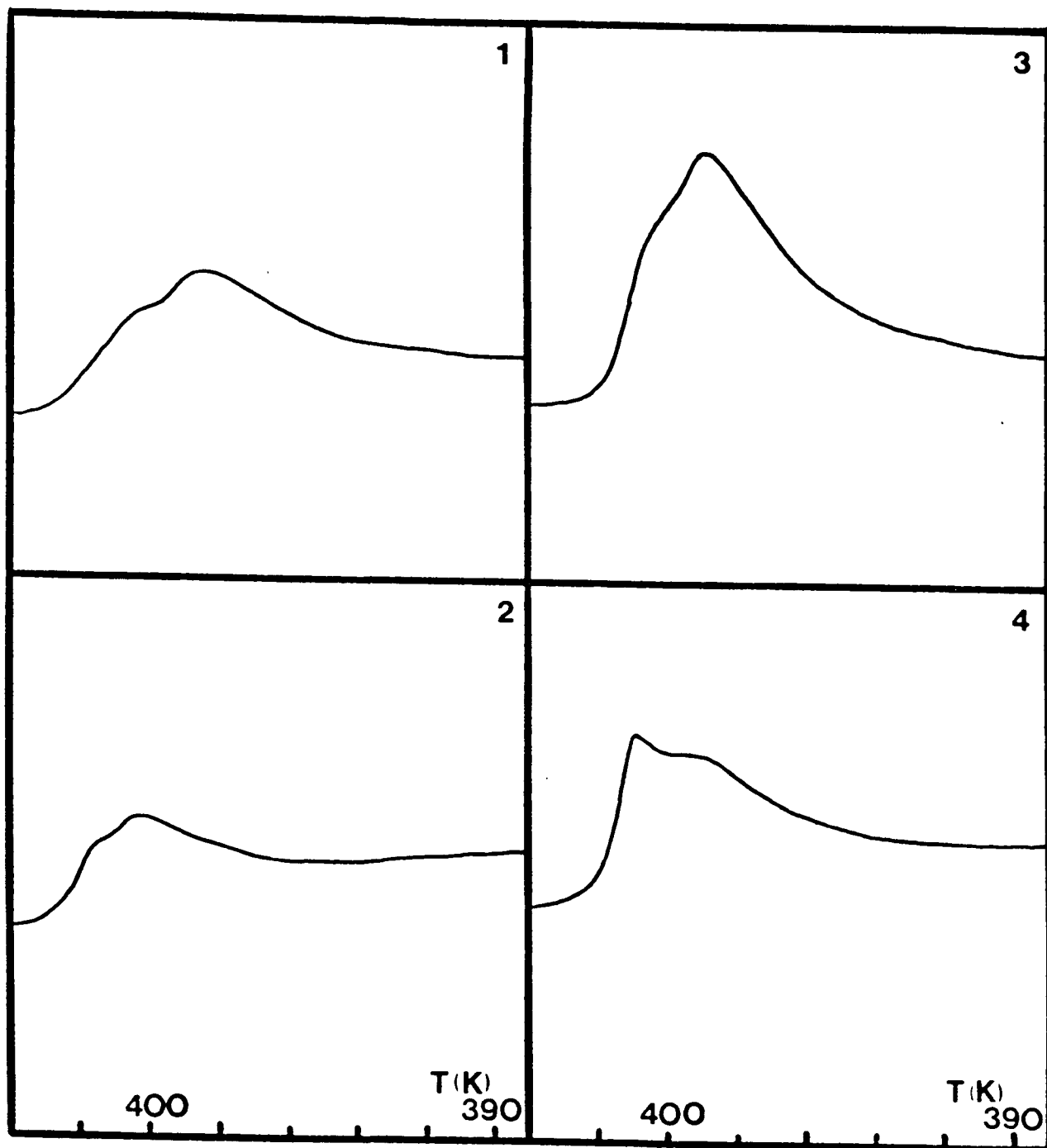


Figura 4.12: Termogramas de fusión para varias muestras de polietileno 6006 cristalizadas a 0°C . Los números 1 y 2 corresponden a láminas, preparadas en contacto con cobre, con espesores de 150 y $65\ \mu\text{m}$ y los 3 y 4 a láminas, moldeadas con poli(tetraflúor etileno), de espesores de 236 y $94\ \mu\text{m}$.

- Para un polímero dado, cristalizado en condiciones determinadas, cuanto mayor es el espesor de la plancha moldeada, más ancho resulta el intervalo de fusión registrado y, por tanto, mayor es la dispersión de tamaños de los cristalitas. Este hecho se puede explicar porque al crecer el espesor de la muestra, aumenta la diferencia entre las condiciones de cristalización en la superficie y en el interior de la muestra.

- Conviene destacar la presencia de dos picos en los termogramas de las muestras cristalizadas entre placas de poli (tetraflúor etileno), observándose que, para muestras preparadas en las mismas condiciones, aumenta el área del máximo que aparece a mayor temperatura al disminuir el espesor de la probeta.

Como ya se indicó en el apartado 3.2.2, la aparición de más de un máximo en los termogramas se puede relacionar con la existencia de varias estructuras cristalinas diferentes en el material a estudiar. En este caso concreto, el contenido relativo de la estructura que funde a mayor temperatura aumenta cuando disminuye el espesor de la muestra. Esto permite asignar el pico de fusión que aparece a temperatura más elevada a las estructuras transcristalinas y el otro, a las isotropas, asignación similar a la realizada por Huson y McGill [56] de los máximos de fusión del polipropileno cristalizado en contacto con poli (tereftalato de etilo). De lo anterior cabe concluir que, para las condiciones de enfriamiento empleadas, las superficies de poli (tetrafluor etileno) inducen transcristalinidad en el polietileno mientras que las de cobre no lo hacen.

Respecto a los valores globales de la cristalinidad obtenidos con un método de enfriamiento fijado, cabe decir que prácticamente no se ven afectados por la naturaleza del molde. Para las muestras enfriadas lentamente, la microdureza de aquéllas que cristalizaron en contacto con poli (tetraflúor etileno) resulta más elevada que la de las que lo hicieron en contacto con cobre, si bien la diferencia no es demasiado

marcada, mientras que para las muestras enfriadas en agua con hielo no se detectaron variaciones significativas.

Estos resultados se pueden explicar suponiendo que la dureza de las estructuras transcristalinas es mayor que la de las isotropas, lo que resulta coherente con los resultados experimentales de Kwei y otros [63], quienes midieron un módulo elástico más elevado para las regiones transcristalinas que para las esferulíticas, y con las conclusiones del capítulo 5 de esta Tesis, donde se comprobará que la microdureza de las polilefinas es función creciente del módulo. Al estudiar lo que ocurre para las muestras cristalizadas en agua con hielo, hay que tener presente que cuando el polietileno se cristaliza en estas condiciones, la organización molecular de las regiones transcristalinas es menos perfecta que la que se obtiene cristalizando isotérmicamente. De acuerdo con esto, se explica que la diferencia entre la microdureza de las regiones transcristalinas y de las isotropas resulte menor cuanto mayor sea la velocidad de enfriamiento, pudiendo llegar a no ser detectable.

CAPITULO 5

5. RELACION ENTRE MICRODUREZA Y PROPIEDADES MECANICAS EN POLIOLEFINAS5.1 Comportamiento de otros materiales

La dureza de un material es un parámetro que ha de depender de sus propiedades mecánicas básicas: módulo elástico, tensión de fluencia, endurecimiento por deformación y comportamiento viscoelástico. Es importante, de acuerdo con ésto, llegar a establecer una relación entre las propiedades mecánicas y la dureza. En esta línea, ya en 1900, cuando Brinell presentó su método de ensayo en el Congreso de la Asociación Internacional para el Ensayo de Materiales, sugirió que aquél podría sustituir en muchos casos al de rotura por tracción ya que, según sus experiencias sobre aceros ordinarios recocidos con menos del 0'8% de C, se verificaba una relación entre la dureza Brinell, H_B , y la resistencia a la tracción, R , del tipo:

$$R = KH_B \quad (5.1)$$

con $K = 0'346$. Más adelante se comprobó que el valor de K varía algo dependiendo de la dureza del acero estudiado, oscilando entre 0'33 y 0'36 según se indica en el texto de Apraiz [10].

Estudios posteriores basados en la hipótesis de deformación plana y desarrollados por el método de las líneas de deslizamiento, intentaron relacionar la dureza Vickers con la tensión de fluencia, Y , para materiales plásticos ideales, utilizando un modelo bidimensional para el penetrador. Esta aproximación exige que en el proceso de deformación del material bajo el penetrador, aquél se desplace hacia la superficie, apilándose en los bordes de la huella. Con estas restricciones, Prandtl [82] llegó a la expresión:

$$H = (1+\pi/2)Y = 2'57Y \quad (5.2)$$

Introduciendo correcciones al modelo, Tabor [113] obtuvo la fórmula que lleva su nombre:

$$H = 3Y \quad (5.3)$$

que se ajusta bastante bien a los resultados experimentales cuando se trabaja sobre metales que presentan un comportamiento próximo al plástico ideal. Por ejemplo, recientemente se ha utilizado con éxito por Kimura y Masumoto [62] para relacionar la dureza con la tensión de fluencia en aleaciones metal-metaloide.

Cuando Marsh [70] intentó aplicar la ecuación (5.3) a materiales no metálicos observó que conducía a unos valores de la dureza más altos que los experimentales, es decir, el cociente entre los valores de la microdureza y la tensión de fluencia resultaba menor que 3. Para salvar esta dificultad propuso, para los casos que no se ajustaban a la ecuación de Tabor, la existencia de un modo de deformación diferente, en el que el material desplazado por el penetrador se alejaba radialmente de éste, produciendo un hundimiento de los bordes de la huella. La existencia de los dos regímenes de deformación distintos se puede comprobar fácilmente por la observación de las huellas al microscopio, ya que, según el caso, la base de la huella presenta lados cóncavos o convexos, viniendo determinada la aparición de uno u otro modo de deformación por el cociente Y/E ; si éste toma valores altos se observan desviaciones importantes respecto a la ecuación de Tabor. Modificando una fórmula preexistente, que permitía obtener la presión para el crecimiento de una cavidad esférica en un medio elasto-plástico ideal infinito y eliminando ciertas simplificaciones, Marsh derivó la expresión:

$$MH/Y = A + 3B/(3-\lambda)\ln(3/(\lambda+3\mu-\lambda\mu)) \quad (5.4)$$

donde $\lambda = (1-2\nu)Y/E$, $\mu = (1+\nu)Y/E$, ν representa el módulo de Poisson y los parámetros A y B son dos constantes, cuyo valor determinó por regresión a partir de los resultados experimentales ($A = 0.28$ y $B = 0.60$). En este modelo, si la cantidad que aparece

multiplicada por B es mayor que 4'5, los valores de la microdureza coinciden con los obtenidos por medio de la ecuación de Tabor. Este modelo se sigue empleando actualmente, sobre todo en el campo de los materiales cerámicos, ya que permite el cálculo de la tensión de fluencia a partir de medidas de microdureza, como hacen Miyata y Jinno [83].

También se ha intentado relacionar la microdureza Vickers con otras propiedades mecánicas de metales. Así, Cahoon [29] propuso que para un metal que endurecía por deformación de acuerdo con la fórmula:

$$\bar{\sigma} = k\bar{\epsilon}^n \quad (5.5)$$

donde $\bar{\sigma}$ y $\bar{\epsilon}$ representan la tensión y la deformación verdaderas respectivamente, la microdureza se puede escribir en función de la tensión de rotura nominal, R, como:

$$R = MH/2'9.(n/0'217)^n \quad (5.6)$$

Esta ecuación se obtuvo por un proceso similar al empleado por Tabor [112] anteriormente.

Para terminar con la discusión sobre estos modelos conviene hacer hincapié sobre su naturaleza semiempírica y sobre su aplicabilidad, en la mayoría de los casos, para grupos particulares de materiales. La causa de ésto es que se desconoce cual es la distribución exacta de tensiones bajo un penetrador Vickers, de modo que los modelos se obtienen utilizando un conjunto de hipótesis, más o menos restrictivas, que simplifican el problema para obtener una ecuación cuyos parámetros, cuando es necesario, se ajustan a partir de datos experimentales. En cualquier caso, hay que señalar que, de todos los modelos comentados, el que cubre un conjunto más amplio de materiales es el de Marsh, si bien se conocen ejemplos de desviaciones importantes respecto a él, como la aparición de valores del cociente MH/Y entre 3'6 y 10 para algunos metales [1].

5.2 Relación entre dureza y propiedades mecánicas en polímeros

El tema de la relación entre la dureza y las propiedades mecánicas en polímeros ha sido tratada en algunos trabajos, que se resumen a continuación:

La referencia más antigua que se encontró sobre el tema en la preparación de esta Tesis data de 1944 y su autor es Perkuhn [92]. En esta publicación se indicaba que el cociente entre la dureza en un ensayo de rayado y la tensión de fluencia era independiente de la temperatura entre 4 y 40°C, para algunos polímeros como el poli(metacrilato de metilo), el triacetato de celulosa y el poli(cloruro de vinilo).

Maxwell [77] comprobó que la dureza Rockwell M, la Rockwell α y la Shore muestran una tendencia a crecer con el módulo elástico, para un conjunto de polímeros muy amplio que va desde materiales termoendurecibles como las resinas fenólicas hasta termoplásticos como el polietileno.

Bowman y Bevis [22] observaron que la microdureza, el módulo de Young y la tensión de fluencia estaban ligadas para el poli(metil 4 penteno 1), resultando ser la dureza una función creciente de las dos últimas propiedades. Además sugirieron que, debido a la diferencia entre la tensión de fluencia en compresión y tracción para polímeros (efecto Bauschinger), no es razonable que la aplicación de la fórmula de Tabor se pueda extender a este tipo de materiales. En esta línea, hay que citar como ejemplo que Marsh [70] midió la dureza de algunos polímeros (poli(metacrilato de metilo), poli(estireno), una resina epoxi y otra acetálica) para establecer su modelo y verificó que la relación de Tabor no era aplicable a ninguno de ellos.

Medidas posteriores de Martínez Salazar y Baltá Calleja [74] sobre polietilenos cuyas cristalinidades variaban entre el 20 y el 80% demuestran la existencia de "una correlación clara entre el módulo elástico y la microdureza". Baltá Calleja [13] en

una publicación más reciente sugirió, a partir de nueve medidas sobre dos polietilenos de diferente peso molecular, una relación del tipo:

$$MH = aE^b \quad (5.7)$$

con $0 < b < 1$. En una publicación posterior, el mismo autor [17] obtuvo una relación no monótona entre el módulo elástico y la microdureza. Debido a que el material estudiado en los trabajos [13,15,74] es el polietileno, uno de los que se investigan en la Tesis, todas las medidas mencionadas se recogen en la figura 5.1, a efectos de posteriores comparaciones.

La relación entre la microdureza y la tensión de fluencia ha sido estudiada por Baltá Calleja [13], sugiriendo que los resultados experimentales no se encuentran lejos de la recta predicha por Tabor, siendo mejor el ajuste para aquellos polietilenos cuya microdureza es superior a 75 MPa. Sin embargo, los datos que obtiene el mismo autor con Martínez Salazar [74] presentan fuertes desviaciones respecto a la ley citada, resultando el cociente MH/Y aproximadamente 2 para muestras cuyas durezas varían entre 45 y 85 MPa. Por las razones antes comentadas, las medidas de estos autores se representan en la figura 5.2.

5.2.1 Resultados y discusión

Las medidas del módulo elástico y de la tensión de fluencia se realizaron según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2 y en las condiciones que se señalan en él. Para medir la microdureza se siguió el método que se indica en el punto 4.1. El valor de la carga escogida fue de 100 g y se mantuvo en contacto con el material durante 10 s. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, que varió entre 16 y 20°C en el periodo durante el que se realizó el estudio. La cristalinidad se determinó por medio de columnas de gradiente de densidad que se construyeron de acuerdo con lo señalado en el párrafo 3.2.1.

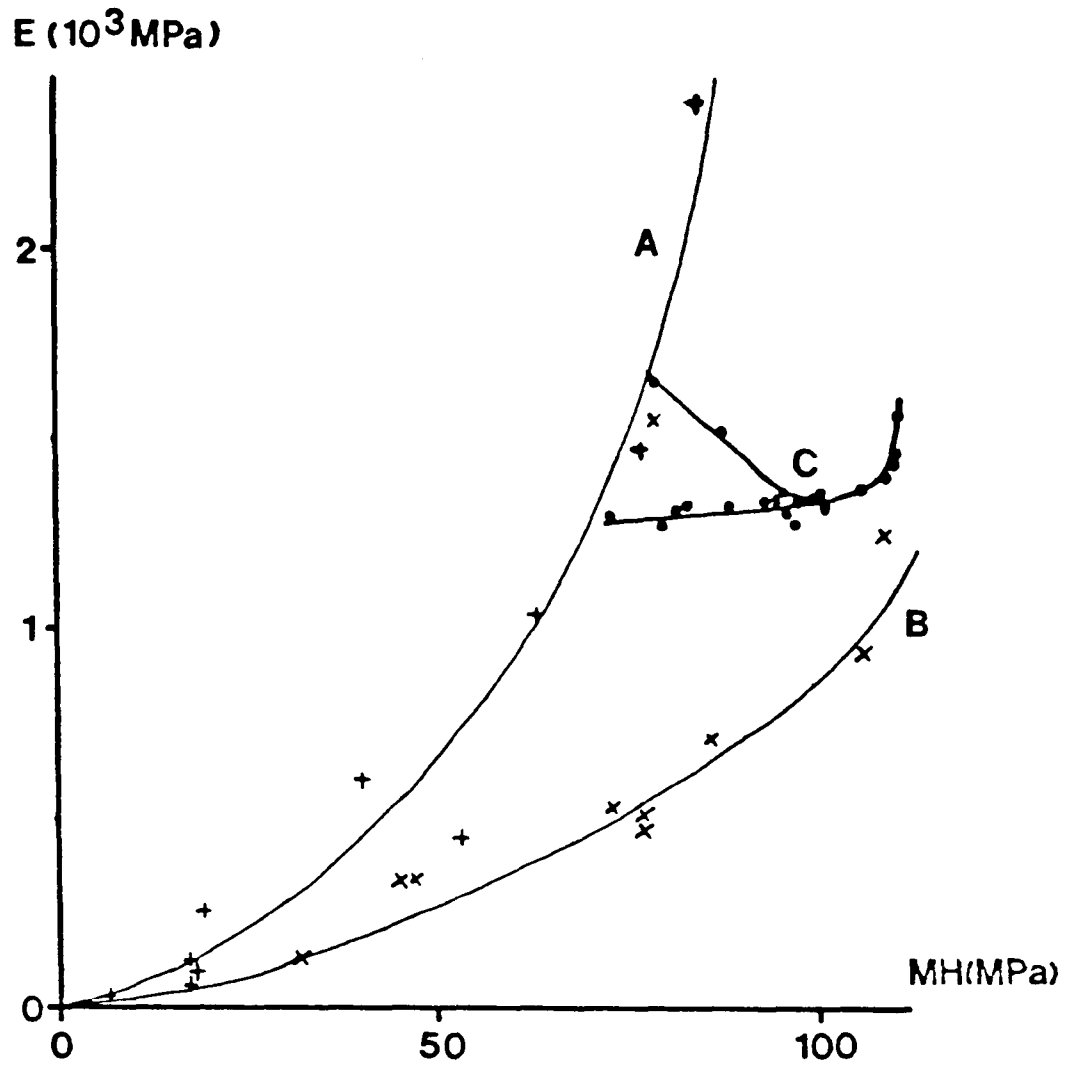


Figura 5.1: Variación del módulo elástico en función de la microdureza. Los puntos marcados con +, x y • corresponden a las referencias [13], [74] y [15].

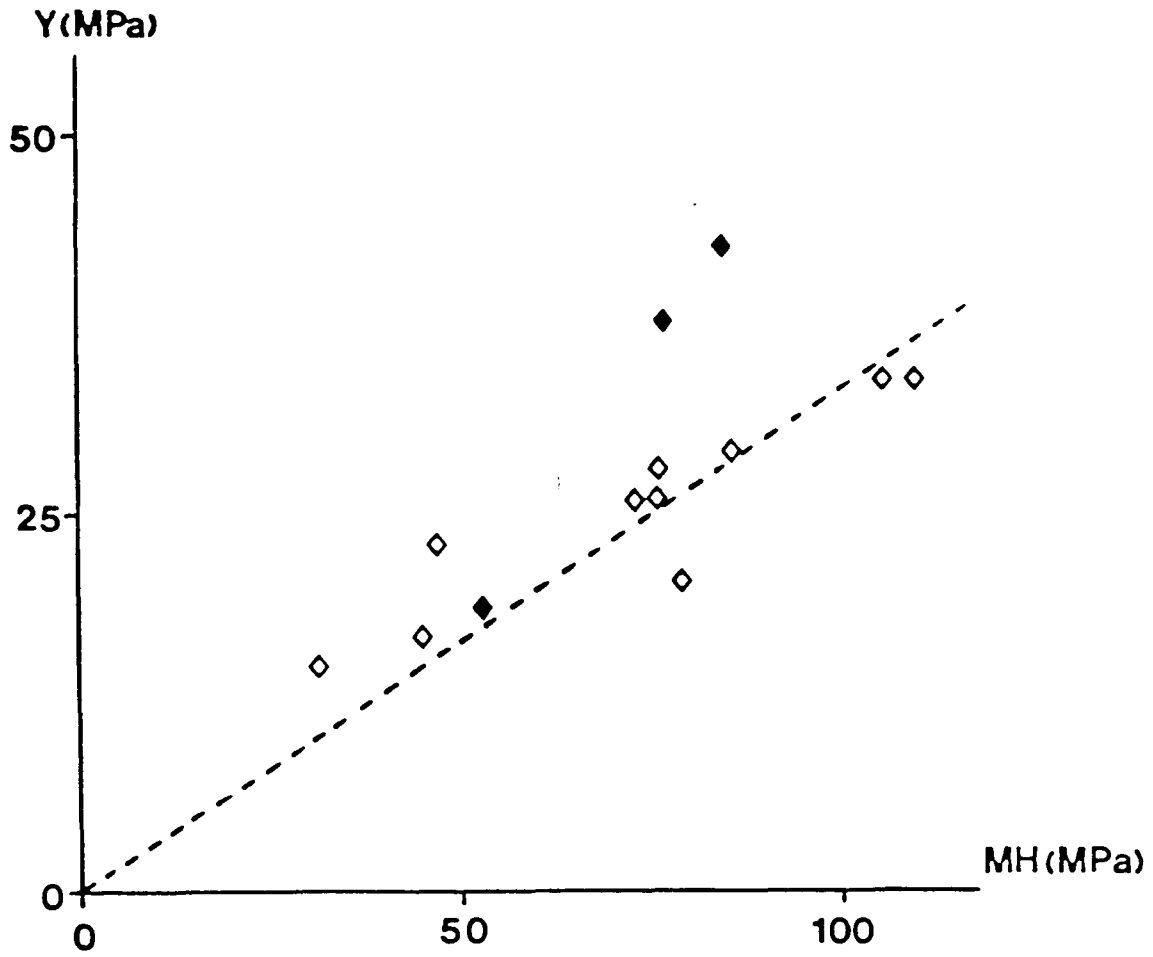


Figura 5.2: Valores de la tensión de fluencia frente a la microdureza. Los puntos marcados con ◇ y con ◆ proceden de [13] y [74] respectivamente.

Los resultados de las medidas de este trabajo sobre 22 poliolefinas distintas, entre las que se incluyen 13 polietilenos y 9 polipropilenos, cristalizadas en distintas condiciones, aparecen recogidos en la tabla 5-1.

En la figura 5.3 se representa la variación del módulo elástico frente a la microdureza, pudiéndose observar que cuando las medidas del módulo elástico se realizan en las mismas condiciones de temperatura y velocidad de estirado, la microdureza resulta una función creciente de aquél para las distintas poliolefinas estudiadas, ya sean polietilenos o polipropilenos, para un intervalo de variación del módulo de más de una década ($100 \text{ MPa} < E < 1150 \text{ MPa}$). Todos estos resultados, correspondientes a un abanico muy amplio de poliolefinas (polietilenos de alta y baja densidad y lineales de baja densidad y polipropilenos isotácticos, cuyas durezas en relación con las propiedades mecánicas son medidas por primera vez en este trabajo), se pueden adaptar a una única curva, independientemente de sus pesos moleculares, ramificaciones y cristalinidades. Si todos los resultados experimentales se ajustan por el método de los mínimos cuadrados a una ecuación del tipo de la propuesta por Baltá Calleja [13], se tiene:

$$MH = 0'373E^{0'767} \quad (5.8)$$

con un coeficiente de correlación de 0'98. Esta conclusión difiere sustancialmente de la publicada por Baltá Calleja y Kilian [15], que proponen la existencia de dos curvas diferentes para relacionar el módulo y la microdureza del polietileno, dependiendo de las ramificaciones del polímero estudiado. Los datos experimentales empleados para la construcción de estas dos curvas, que aparecen indicadas como A y B en la figura 1, proceden de [74] y de [13].

Una posible causa de las diferencias entre los resultados de este trabajo, que incluyen medidas sobre polietilenos cuyas densidades nominales oscilan entre 0'917 y 0'960 g/cm³ que, por

TABLA 5-1

Cristalinidad y propiedades mecánicas de las muestras estudiadas.

MATERIAL	$(1-\lambda)_d$	MH (MPa)	Y (MPa)	E (MPa)	σ_{\min}/Y
LDPE 033	0'48	15'5	10'5	130	0'96
	0'48	16'5	9	110	0'97
	0'48	16'5	9'5	120	0'96
	0'49	21'5	11'5	195	0'94
LLDPE 0'917	0'44	14	8'5	100	0'97
	0'48	16'5	8'5	135	0'96
	0'49	21'5	9'5	195	0'95
LLDPE 0'920	0'48	18'5	9'5	145	0'97
	0'49	23	10	225	0'94
LLDPE 0'921 (MI=2'3)	0'48	17	9'5	115	0'95
	0'50	24	11'5	245	0'89
LLDPE 0'921 (MI= 27)	0'47	16	8'5	125	0'96
	0'48	18	8	135	0'95
LLDPE 0'927	0'51	20	11	305	0'96
	0'53	31	13'5	315	0'86
LLDPE 0'930	0'52	22'5	11'5	225	0'90
	0'53	23	11'5	245	0'91
	0'56	32'5	17'5	460	0'75
LLDPE 0'934	0'55	24	12	250	0'81
HDPE 5203	0'66	50	22	565	0'67

CONTINUACION TABLA 5-1

MATERIAL	$(1-\lambda)_d$	MH (MPa)	Y (MPa)	E (MPa)	σ_{\min}/Y
HDPE 5502	0'67	54'5	22	685	0'65
HDPE 6006	0'66	48'5	24	625	0'67
	0'73	68	31	795	0'68
HDPE 6080	0'73	61'5	22'5	855	0'62
HDPE C20	0'65	55	22	720	0'64
	0'78	74	29'5	1050	0'70
PP 040	0'38	63	26	695	0'69
PP 9361/040	0'38	64	27	705	0'69
PP 060	0'40	74	29'5	995	0'69
PP 070	0'41	73	30	935	0'70
PP 041	0'42	73	30	890	0'70
PP 051	0'41	75	29'5	840	0'67
PP 080	0'44	77	30	990	0'70
PP 020	0'44	80	30	925	0'68
PP 095	0'50	100	33	1130	----

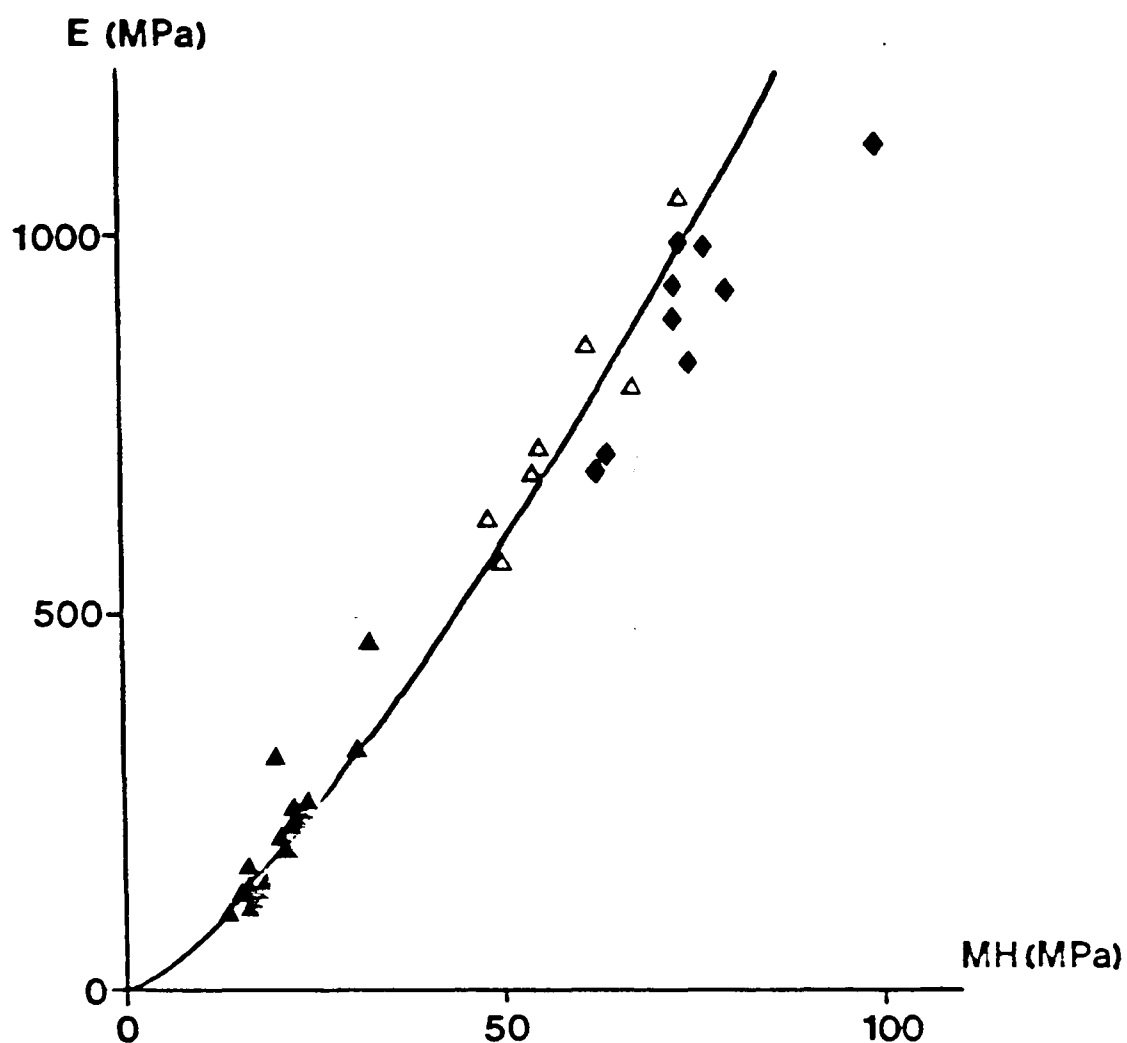


Figura 5.3: Variación del módulo elástico con la microdureza, obtenida a partir de los datos experimentales de esta Tesis. Los puntos marcados con ▲, △ y ◆ corresponden a polietilenos ramificados y copolímeros, polietilenos lineales y polipropilenos respectivamente.

tanto, cubren un intervalo amplio de número de ramificaciones, y los de [13,15,17,74] es que los módulos elásticos se obtuvieron por diferentes procedimientos y en condiciones distintas y que las cargas empleadas para medir la microdureza no fueron las mismas. Como los resultados de las medidas de propiedades mecánicas en polímeros, debido al comportamiento viscoelástico de estos materiales, dependen fuertemente de las condiciones de realización del ensayo, dos medidas solo serán comparables si aquéllas son las mismas. Con esta idea presente, se decidió que todas las medidas de la parte experimental de esta Tesis se realizaran en condiciones idénticas.

En la figura 5.4, que representa la tensión de fluencia en función de la microdureza, se observa que la microdureza también crece al aumentar la tensión de fluencia y que las medidas, tanto sobre polietilenos como sobre polipropilenos, se ajustan aceptablemente a una única recta, que aparece dibujada en la gráfica junto con la correspondiente a la ecuación de Tabor. Es evidente que los resultados experimentales no se ajustan a este modelo teórico, ya que en todos los casos considerados, salvo en uno, se verifica $MH/Y > 3$. Esta discordancia puede explicarse porque la ecuación de Tabor sólo es aplicable a materiales plásticos ideales, es decir, para aquéllos en los que no se producen deformaciones elásticas importantes, situación que no se da para las poliolefinas estudiadas en este trabajo.

Hay dos razones que hacen pensar que el régimen de deformación en el ensayo de microdureza sobre poliolefinas se ajusta mejor al propuesto por Marsh [70] bajo el nombre de régimen de crecimiento de cavidad esférica. En primer lugar, la geometría superficial de las huellas es similar a la de los vidrios ("pincushion shaped" según la nomenclatura de Tabor [113]) y, además, el valor del parámetro $3/(3-\lambda)\ln(3/(\lambda+3\mu-\lambda\mu))$ de la ecuación (5.4) oscila entre 2'10 y 3'26 para los polietilenos estudiados y entre 2'37 y 3'03 para los polipropilenos, valores a los que, de acuerdo con el modelo de Marsh, les corresponde un cociente MH/Y menor que 3.

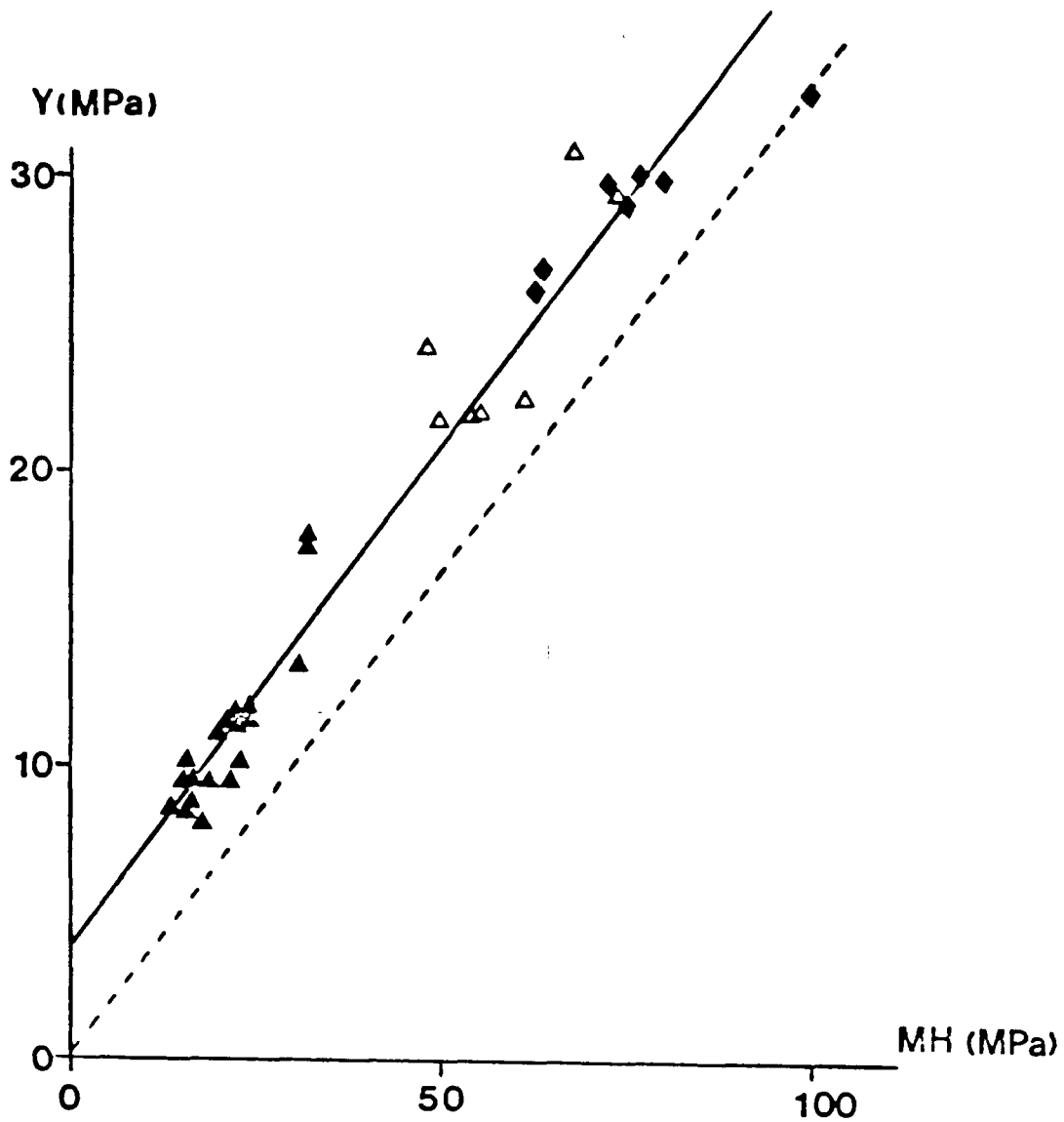


Figura 5.4: Variación de la tensión de fluencia con la microdureza, obtenida a partir de los datos experimentales de esta Tesis. Los puntos marcados con \blacktriangle , \triangle y \blacklozenge corresponden a polietilenos ramificados y copolímeros, polietilenos lineales y polipropilenos respectivamente. La recta discontinua que aparece dibujada es la predicha por el modelo de Tabor.

Los resultados experimentales de este trabajo se pueden ajustar por el método de los mínimos cuadrados a la recta:

$$MH = 3Y - 12 \quad (5.10)$$

con un coeficiente de correlación de 0'98. La ecuación (5.10) puede reescribirse en la forma:

$$MH/Y = 3 - 12/Y \quad (5.11)$$

que pone de manifiesto que la diferencia entre 3 y el cociente MH/Y disminuye hiperbólicamente con la tensión de fluencia; es decir, que solo para valores altos de esta magnitud la microdureza se puede estimar con bastante precisión por medio de la ecuación de Tabor. Por ejemplo, para $Y > 40$ MPa o, lo que es lo mismo, para $MH > 110$ MPa, la dureza calculada a través de la ecuación de Tabor excederá en menos de un 10% de la calculada por medio de la ecuación (5.11), siempre que ésta sea extrapolable. En este ajuste cabe destacar el hecho de que la pendiente de la recta (5.10) coincida precisamente con el valor predicho por Tabor para el cociente MH/Y en materiales plásticos ideales, circunstancia que más adelante se comentará. Igual que en la referente al módulo elástico, los valores correspondientes a los diferentes polietilenos y polipropilenos pueden ajustarse a una única recta, independientemente de las ramificaciones.

En relación con el ajuste de los datos de este trabajo al modelo de Marsh, se observa en la figura 5.5 que los valores de la microdureza resultantes de la aplicación de la ecuación teórica a las poliolefinas son algo menores que los experimentales, si bien el error que aparece como consecuencia de utilizar la fórmula (5.4) para estimar la microdureza de las muestras es, en la mayoría de los casos, inferior al 15%, resultando éste más reducido para las muestras más blandas. Para realizar estos cálculos se tomaron los valores del módulo de Poisson propuestos por Choy y Leung [32,33,65]: 0'4 para el

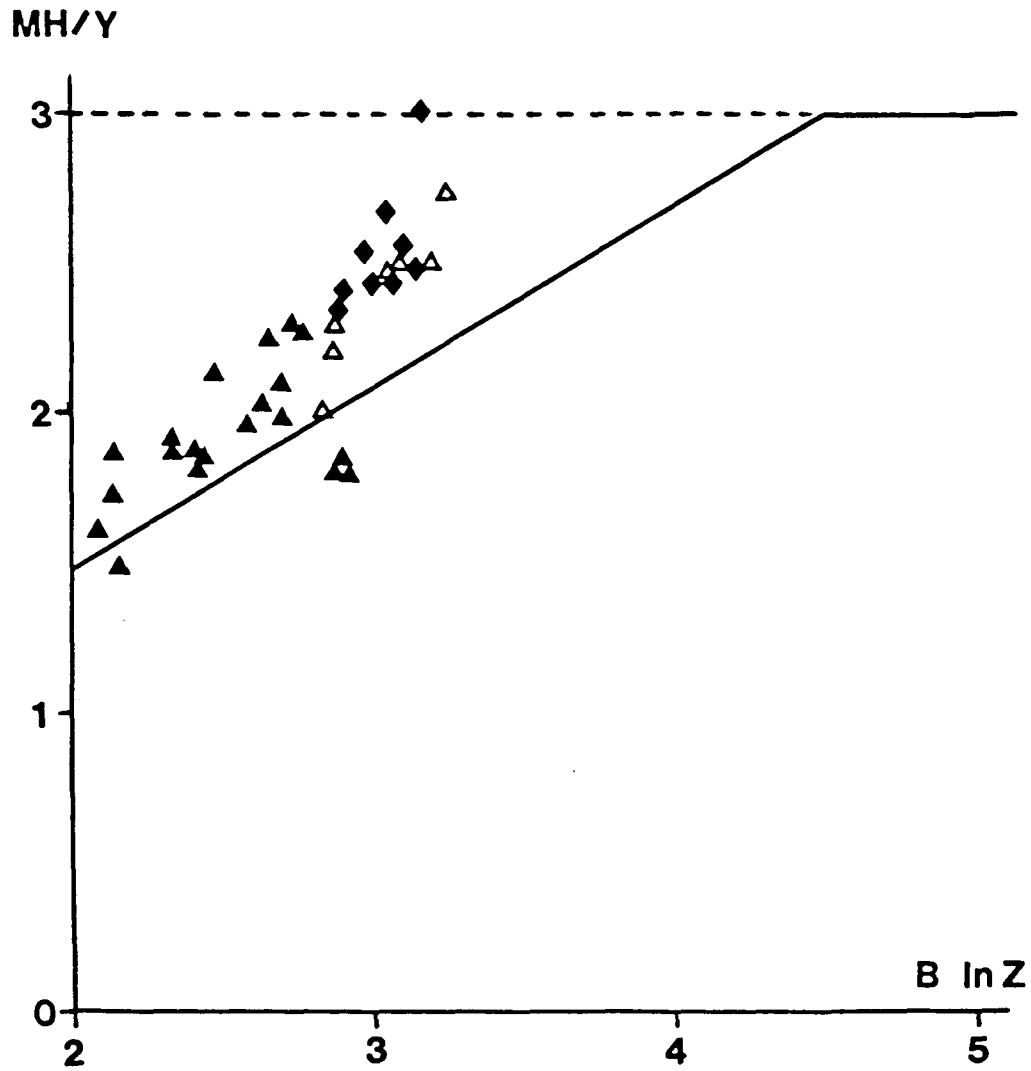


Figura 5.5: Comparación de los datos experimentales de este trabajo con los valores predichos por el modelo de Marsh (línea continua).

polietileno y 0'35 para el polipropileno. En líneas generales, se puede afirmar que las medidas se sitúan en la región intermedia entre la recta de Tabor y la de Marsh, permaneciendo más próximas a esta última. En cualquier caso, hay que tener presente la naturaleza semiempírica del modelo de Marsh, ésto es, que los coeficientes A y B de la ecuación (5-4) se obtuvieron como resultado de un proceso de regresión. Valores de estos parámetros algo superiores a los obtenidos en la referencia original conducen a un ajuste aceptable de los datos experimentales de este trabajo, es decir, aunque la ecuación (5.4) con los parámetros propuestos por Marsh no se puede utilizar para calcular la microdureza de las poliolefinas estudiadas, cualitativamente representa su comportamiento mecánico en este tipo de ensayos.

Para comprender la causa de las relaciones obtenidas entre las propiedades básicas macroscópicas de las muestras estudiadas y la microdureza es necesario recurrir al parámetro estructural que relaciona estas magnitudes: el grado de cristalinidad.

La influencia de la cristalinidad sobre el módulo elástico en el polietileno es compleja, resultando éste una función creciente de aquélla con forma de S, según han determinado recientemente Popli y Mandelkern [98]. En la rama inferior de esta curva se agrupan los puntos correspondientes a las muestras ramificadas, mientras que las lineales ocupan la rama superior con valores del módulo próximos a 1000 MPa. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en este trabajo, que se representan en la figura 5.6, donde se puede observar que para cristalinidades comprendidas entre el 45 y el 80% el módulo varía entre 100 y 1000 MPa. Se ha comprobado que la principal contribución al comportamiento elástico viene dada por las regiones isótropas amorfas y por las zonas interfaciales. Como el grado de cristalinidad alcanzado, el espesor de las regiones no cristalinas y la concentración de entrecruzamientos físicos resultantes de un determinado tratamiento térmico dependen del peso molecular y de las ramificaciones, estas variables

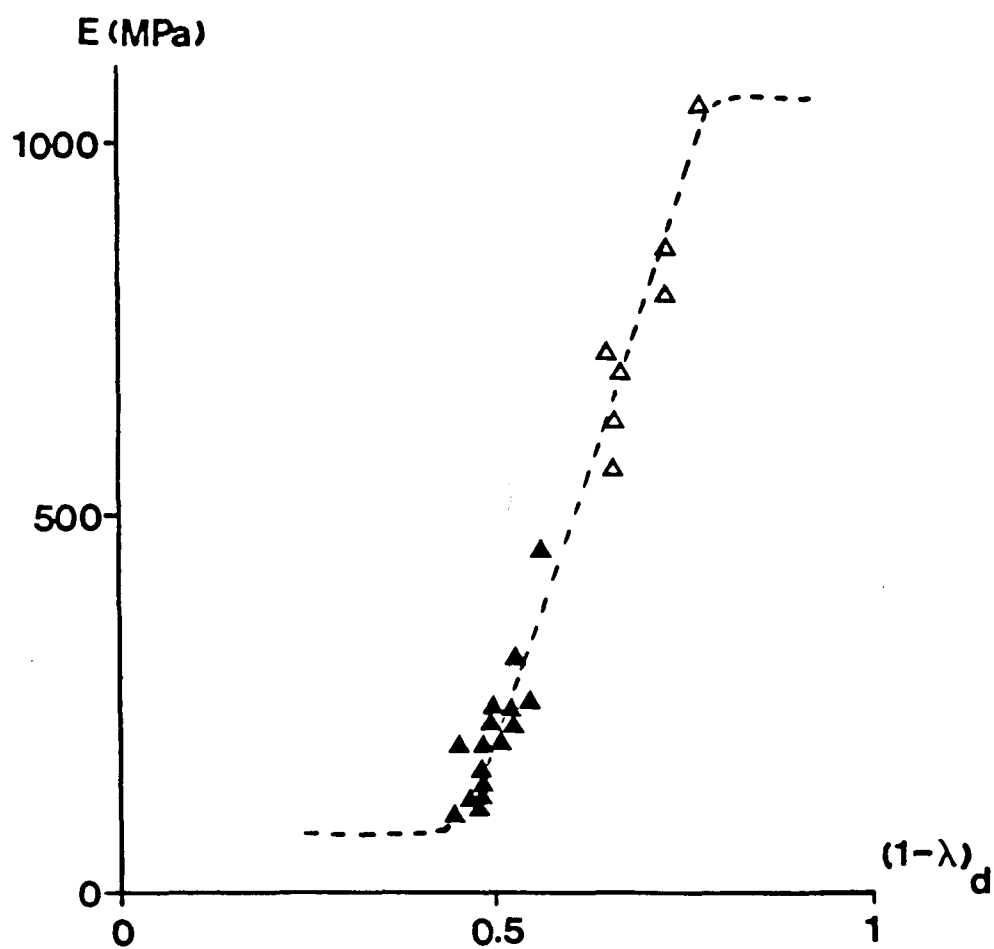


Figura 5.6: Variación del módulo elástico con la cristalinidad para varias muestras de polietileno de baja densidad y copolímeros (▲) y de polietileno de alta densidad (Δ). La línea discontinua corresponde a la variación medida por Popli y Mandelkern [98].

condicionarán, en último extremo, el comportamiento mecánico del polímero en cuestión.

En los estudios de Trainor [114], Sperati [109] y Popli y Mandelkern [98] se ha comprobado que la tensión de fluencia del polietileno aumenta linealmente con la cristalinidad. En la figura 5 de la referencia [114] se puede observar que los resultados obtenidos a partir de homopolímeros se ajustan a una recta que extrapola para tensión de fluencia nula a una densidad de 0.903 g/cm^3 , que corresponde a una cristalinidad del 33%. El conjunto de las medidas sobre polietilenos lineales y ramificados de las tablas II y III de [98] presenta un comportamiento similar, extrapolando a una cristalinidad del 32%. Estos valores son muy próximos al obtenido en el trabajo experimental de esta Tesis (34%) según se puede comprobar en la figura 5.7. Este comportamiento indica que la tensión de fluencia está fundamentalmente relacionada con la fase cristalina, ya que un polímero amorfo, por encima de su temperatura de transición vítrea, presenta un comportamiento tipo caucho, no apareciendo la fluencia. Si se observan las curvas de la figura 5.8, es claro que la fluencia aparece de un modo menos acusado cuando la cristalinidad disminuye.

Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente se justifica que el comportamiento de las muestras de polietileno con cristalinidades altas en el ensayo de microdureza se aproxime al predicho por el modelo de Tabor, como parece indicar la ecuación (5.11). Como la contribución fundamental al comportamiento elástico de una muestra de polietileno viene dada por las regiones amorfas e interfaciales, es razonable esperar que cuanto menor sea la extensión de estas zonas o, dicho de otro modo, cuanto mayor sea la cristalinidad, más se acerque el comportamiento del polímero al de un sólido plástico ideal y, por tanto, más próximo a 3 sea el valor del cociente MH/Y . Se puede ver con gran claridad que esto es así en la figura 5.9, donde se representa MH/Y frente a la cristalinidad para las muestras de polietileno estudiadas. En la figura se observa que los valores

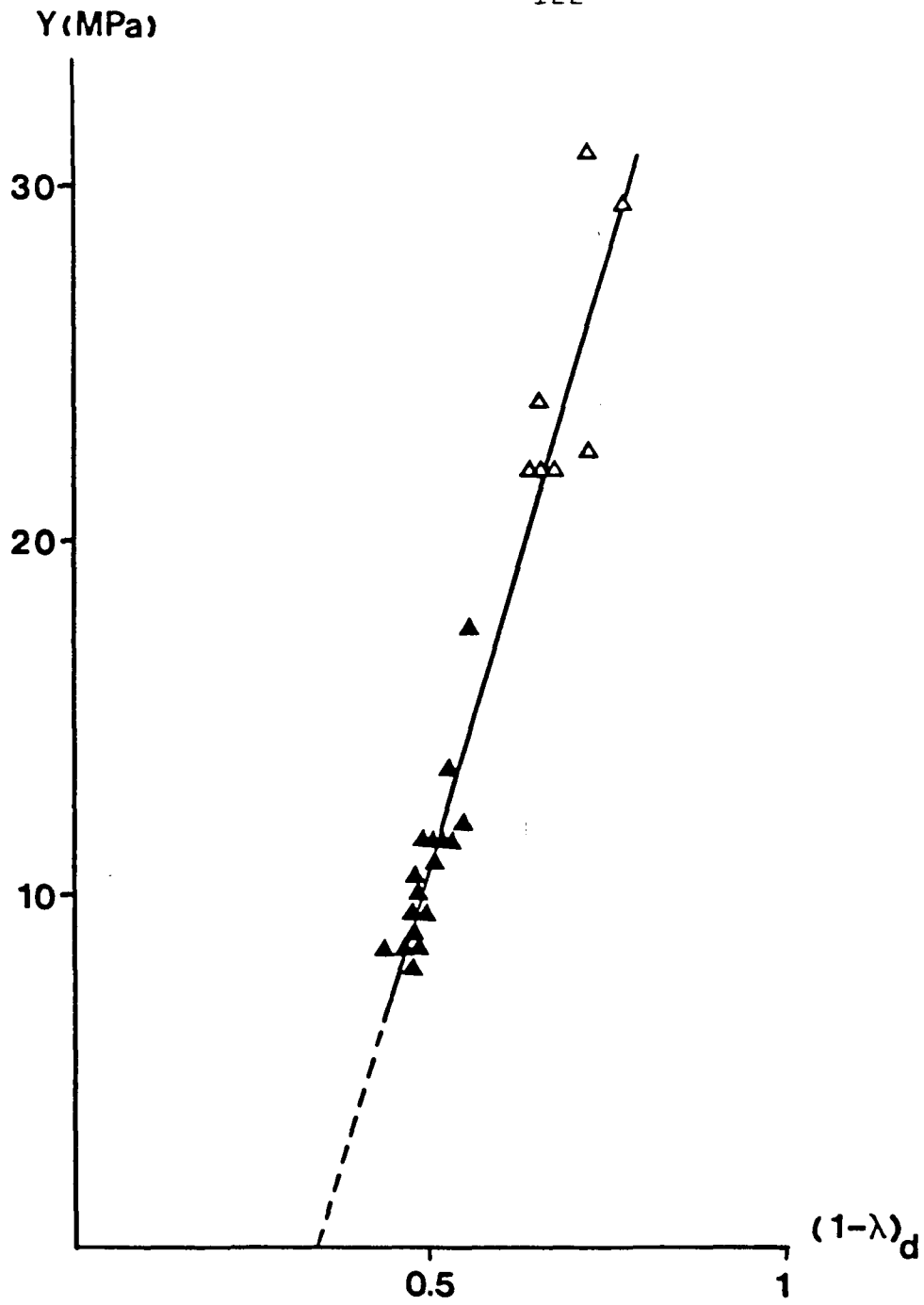


Figura 5.7: Variación de la tensión de fluencia con la cristalinidad para diversas muestras de LDPE y LLDPE (\blacktriangle) y de HDPE (\triangle).

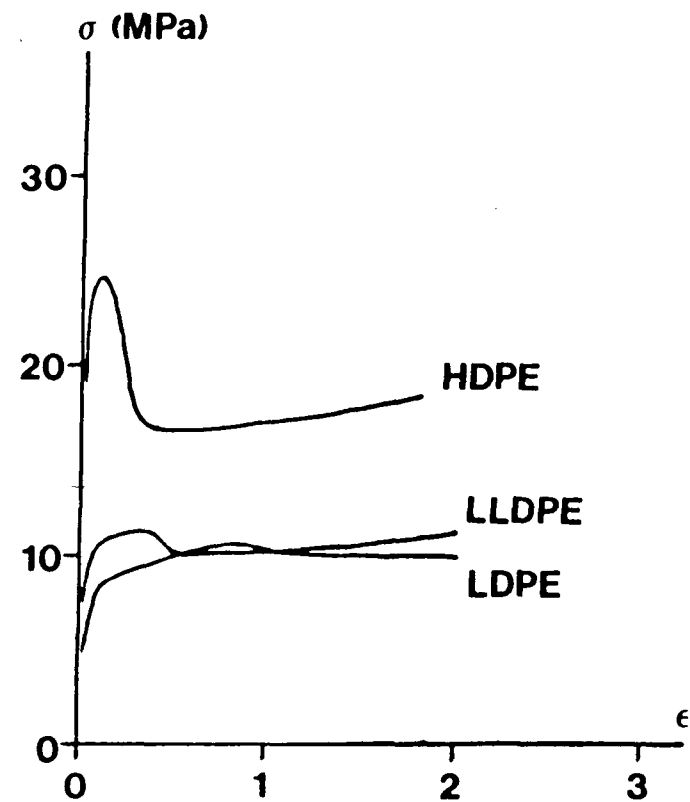
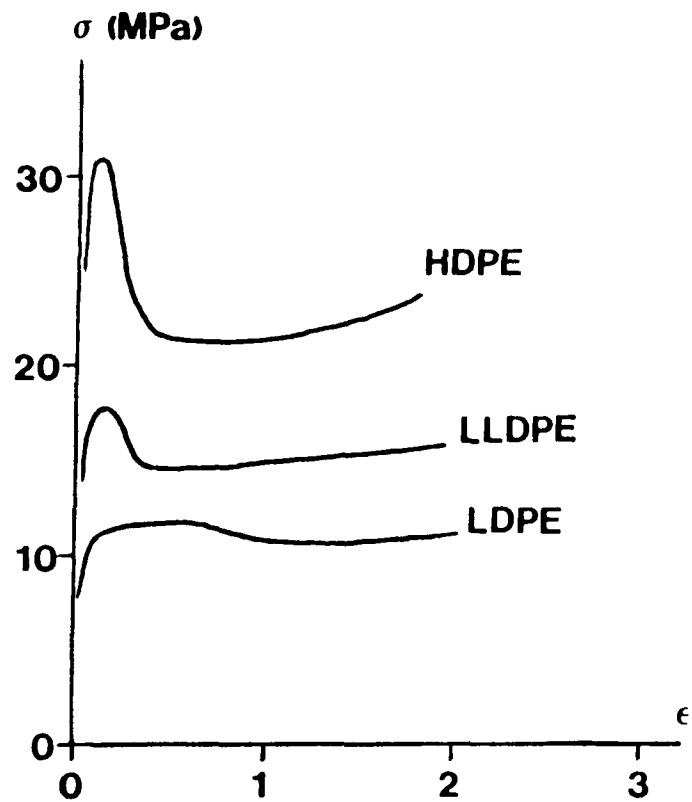


Figura 5.8: Curvas tensión-deformación correspondientes a tres polietilenos diferentes cristalizados lentamente en la prensa y en agua con hielo.

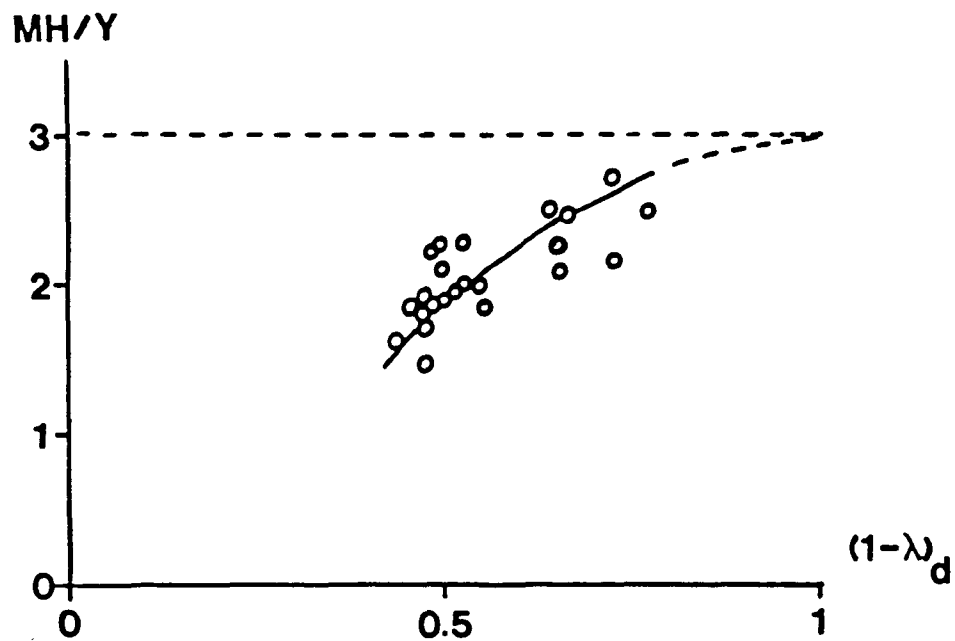


Figura 5.9: Variación del cociente MH/Y frente a la cristalinidad para diversas muestras de polietileno.

del cociente considerado muestran una tendencia acusada a aproximarse al valor límite 3 propuesto en la teoría cuando la cristalinidad crece.

Las medidas realizadas en este trabajo sobre polipropileno isotáctico muestran también tendencias similares a las del polietileno, como se puede comprobar observando las figuras 5.10 y 5.11. En la figura 5.10 se puede ver que, para el intervalo de cristalinidades considerado, la tensión de fluencia resulta una función lineal creciente de la cristalinidad que intercepta el eje de abscisas en $(1-\lambda)_d = 0.19$, mientras que la figura 5.11 muestra que el módulo elástico crece linealmente con la cristalinidad. Como estos comportamientos coinciden cualitativamente con los descritos para el polietileno, las explicaciones que anteriormente se dieron son también de aplicación para el polipropileno.

Teniendo en cuenta que, como se ha comentado en el apartado 4.3.1 de esta Tesis, la microdureza es también una función creciente de la cristalinidad, desde un punto de vista matemático resulta sencillo justificar que la microdureza aumente al crecer el módulo elástico y la tensión de fluencia, ya que basta con componer dos funciones crecientes. Desde un punto de vista físico se puede razonar del siguiente modo: cuando un material está sometido a una sollicitación mecánica, la deformación resultante es una función decreciente del módulo elástico y de la tensión de fluencia; dicho de otra forma, la tensión de fluencia y el módulo elástico dan una medida de la resistencia a la deformación del material bajo un determinado esfuerzo. Aplicado ésto al caso de la microdureza, cuanto mayores sean el módulo elástico y la tensión de fluencia menor resulta la longitud de la diagonal de la huella, es decir, menor es la deformación, y, por tanto, el material es más duro.

5.3 Influencia del hábito de las curvas esfuerzo deformación sobre la microdureza

En las referencias bibliográficas que se han consultado no

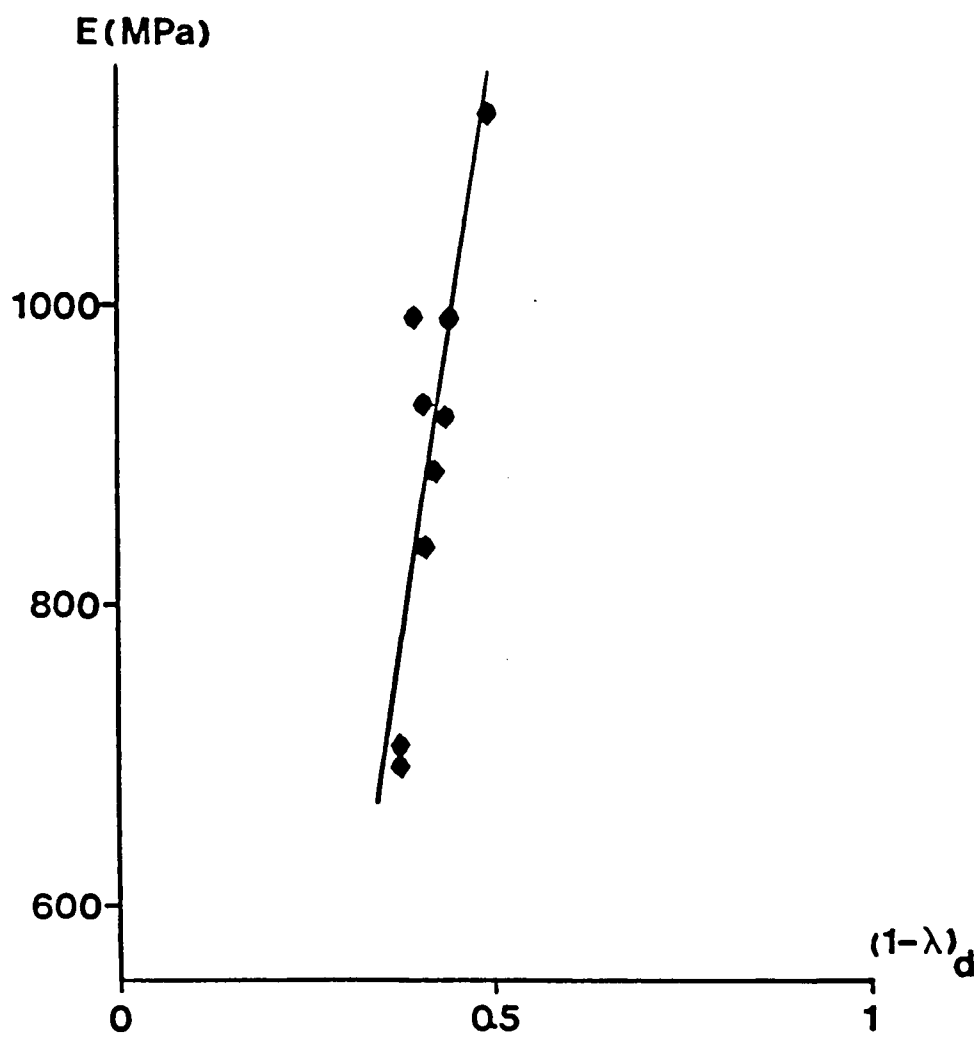


Figura 5.10: Variación del módulo elástico con la cristalinidad para varias muestras de polipropileno isotáctico.

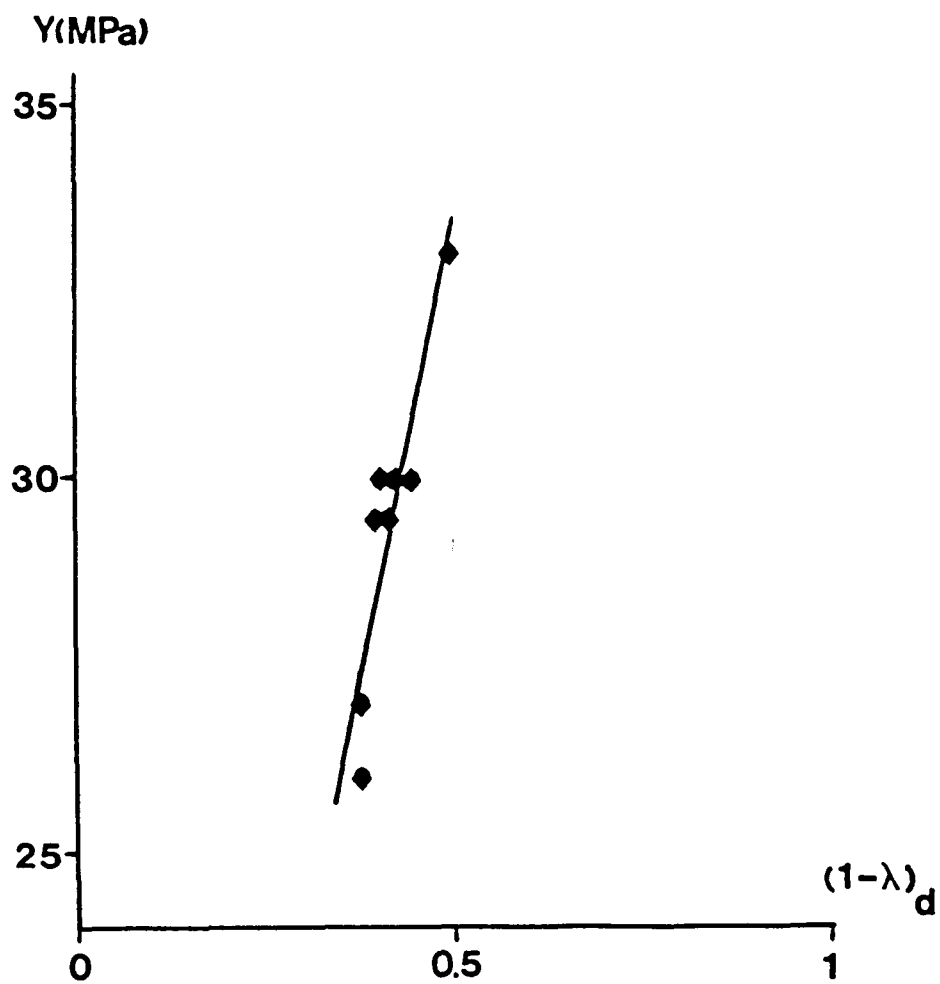


Figura 5.11: Variación de la tensión de fluencia con la cristalinidad para varias muestras de polipropileno isotáctico.

aparece citada la influencia del hábito de las curvas tensión-deformación nominales sobre la microdureza. Como las experiencias demuestran que ambas variables no son independientes, se introducen a continuación dos parámetros adimensionales que, en cierto modo, cuantifican la forma del máximo inicial de las curvas mencionadas.

El primero de estos parámetros es $100Y/E$, que ya aparece relacionado con la microdureza en el modelo de Marsh [70]. Para un sólido elasto-plástico ideal este cociente representa la deformación en tanto por ciento del material cuando se alcanza la tensión de fluencia, o sea, la máxima recuperación elástica posible para un sólido de estas características. Para materiales que no se comporten de acuerdo con el modelo ideal mencionado, $100Y/E$ representa una cota inferior de la deformación en tanto por ciento del material en el punto de flujo o, lo que es lo mismo, minora la abcisa del primer punto de tangente horizontal de la curva. Valores altos de este parámetro corresponden a aquellos materiales que son capaces de soportar deformaciones elásticas importantes sin llegar a la fluencia, comportamiento que se da en algunos polímeros. Así, por ejemplo, mientras que para las poliolefinas estudiadas se cumple $1 < 100Y/E < 10$, para metales como los aceros de construcción A-32, A-37 y A-52 el parámetro $100Y/E$ toma valores comprendidos entre 10^{-2} y $1.5 \cdot 10^{-2}$ [101]. Ya que la microdureza de las poliolefinas es función monótona creciente del módulo elástico y de la tensión de fluencia, es razonable esperar que sea posible relacionar la microdureza con el cociente de las dos magnitudes antes mencionadas.

El segundo parámetro que se va a considerar es el cociente σ_{\min}/Y , cuyo inverso ya ha sido utilizado por Meinel y Peterlin [79] quienes lo estudiaron en relación con la temperatura de estirado en un ensayo de tracción. Este parámetro indica la importancia relativa de la caída de la curva tensión-deformación tras alcanzar la tensión de fluencia. Desde el punto de vista físico, teniendo en cuenta que para tensiones menores que la de

fluencia las curvas tensión-deformación nominal y real son prácticamente coincidentes, este parámetro representa la disminución de sección asociada a la formación del cuello.

Martínez Salazar [74] indica que la formación de cuello en un ensayo de tracción está relacionada con el número de ramificaciones de la cadena, señalando que si éste es alto, no aparece cuello y la deformación se produce de forma homogénea a lo largo de toda la probeta. Esto se puede expresar diciendo que σ_{\min}/Y depende del número de ramificaciones y que para muestras muy ramificadas el cociente tomará valores próximos a la unidad. Como la extensión de la cristalinidad alcanzada por distintas muestras de polietileno, a igualdad de condiciones de cristalización, es función del número de ramificaciones y de la longitud de éstas, y la cristalinidad determina la microdureza, ésta última variable ha de estar relacionada con el parámetro adimensional considerado.

5.3.1. Resultados y discusión

En la figura 5.8 se han representado las seis curvas tensión-deformación nominales correspondientes a tres polietilenos distintos (uno de ellos de alta densidad, otro de baja y el tercero lineal de baja densidad) cristalizados por dos métodos diferentes (enfriamiento lento en la prensa y subenfriamiento en agua con hielo). El examen de estas curvas permite estudiar la influencia sobre su hábito de las ramificaciones y de la cristalinidad.

Comparando entre si las tres curvas de cada gráfico por separado, se observa que, a igualdad de condiciones de cristalización, al aumentar el número de ramificaciones el máximo de las curvas se hace menos pronunciado, es decir, éste se desplaza a valores mayores del alargamiento y la caída relativa de la tensión tras superar el punto de flujo es menor. Si se comparan las dos curvas de cada uno de los tres polietilenos entre si, se observa que, para un polietileno dado, el efecto de la disminución de la cristalinidad sobre la forma de las curvas

es similar al del aumento del número de ramificaciones en el caso anterior. Utilizando los parámetros definidos en el apartado 5.3, se tiene que una disminución de la cristalinidad para un polietileno determinado o un aumento del número de ramificaciones con idénticas condiciones de cristalización se traducen en un aumento de los cocientes $100Y/E$ y σ_{\min}/Y .

Esto se puede comprobar examinando los valores experimentales recogidos en la tabla 5.1, que aparecen representados en las figuras 5.12 y 5.13.

En la figura 5.12 se observa que para microdurezas comprendidas entre 14 y 30 MPa el parámetro $100Y/E$ presenta una disminución muy acusada, descendiendo de 8'5 a 4, mientras que para valores mayores de la dureza, $100Y/E$ permanece prácticamente constante, tomando valores comprendidos entre 3 y 4.

La figura 5.13 muestra que para valores reducidos de la microdureza, $MH < 23$ MPa, la deformación en el ensayo de tracción se produce casi de forma homogénea a lo largo de toda la probeta, mientras que para durezas superiores a 48 MPa las probetas forman cuello, resultando la sección de éste, en el instante de su formación, aproximadamente igual a $2/3$ de la inicial para todas las muestras consideradas, bien sean polietilenos o polipropilenos.

Estos resultados se pueden explicar mejor si se interpretan en función de parámetros estructurales del polímero:

Si las variables adimensionales consideradas se representan frente a la cristalinidad, para las muestras de polietileno, se observa en las figuras 5.14 y 5.15 un cambio significativo en el hábito de las curvas tensión-deformación cuando la cristalinidad pasa, aproximadamente, por el 50%, apareciendo comportamientos diferenciados para las muestras ramificadas y las lineales, hecho también detectado por Popli y Mandelkern [98].

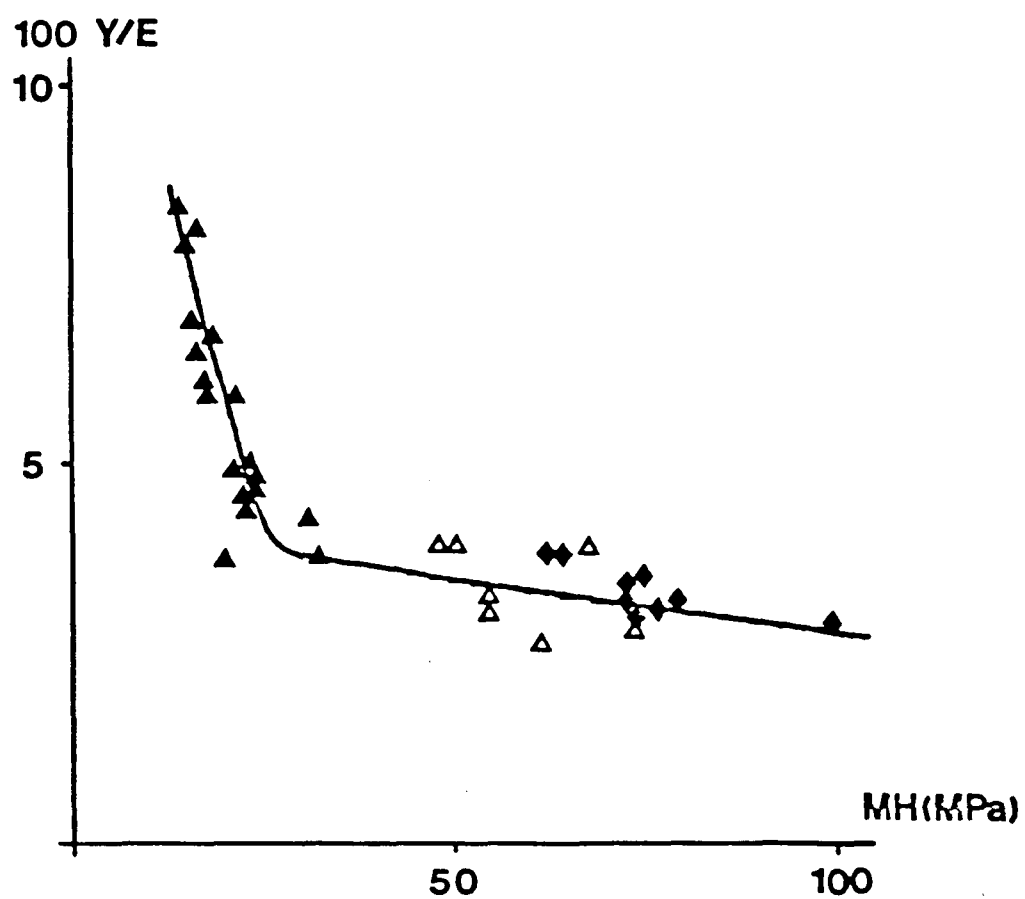


Figura 5.12: Variación con la microdureza del cociente adimensional $100Y/E$ para diversas poliolefinas (LDPE y LLDPE (\blacktriangle), HDPE (\triangle) y PP (\blacklozenge))

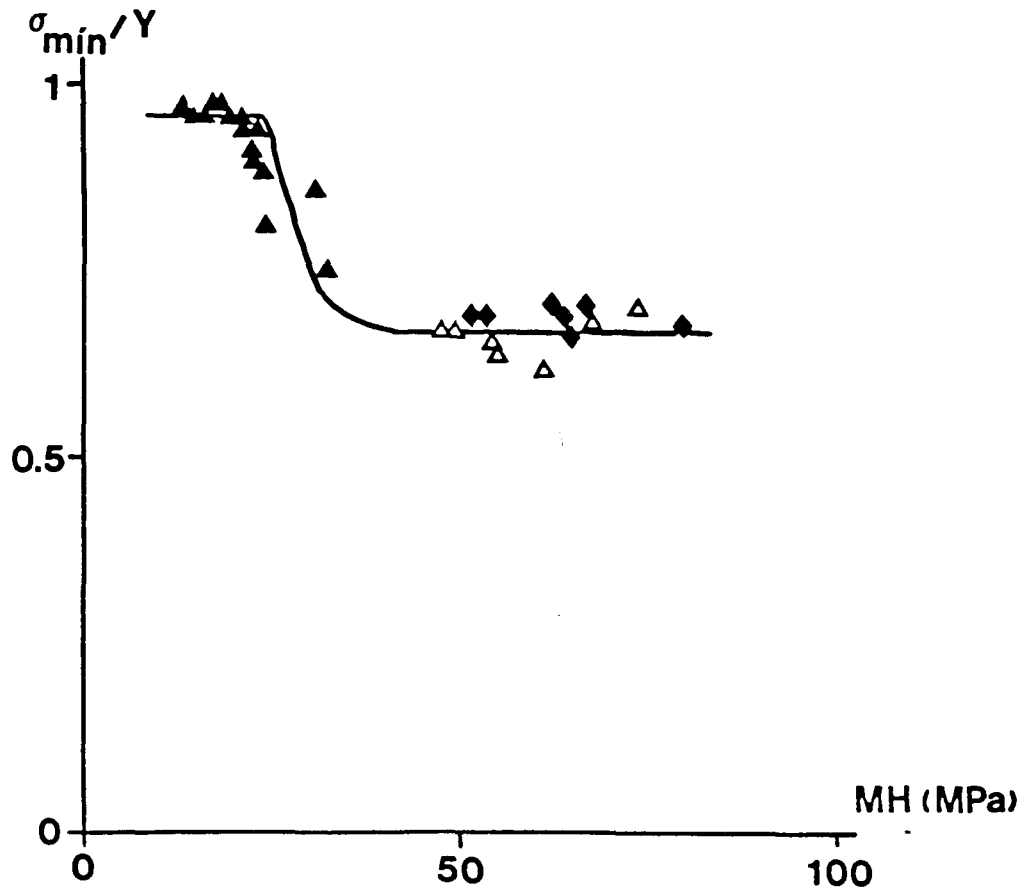


Figura 5.13: Variación del parámetro σ_{\min}/Y frente a la microdureza de diferentes muestras de LDPE y LLDPE (\blacktriangle), HDPE (\triangle) y PP (\blacklozenge).

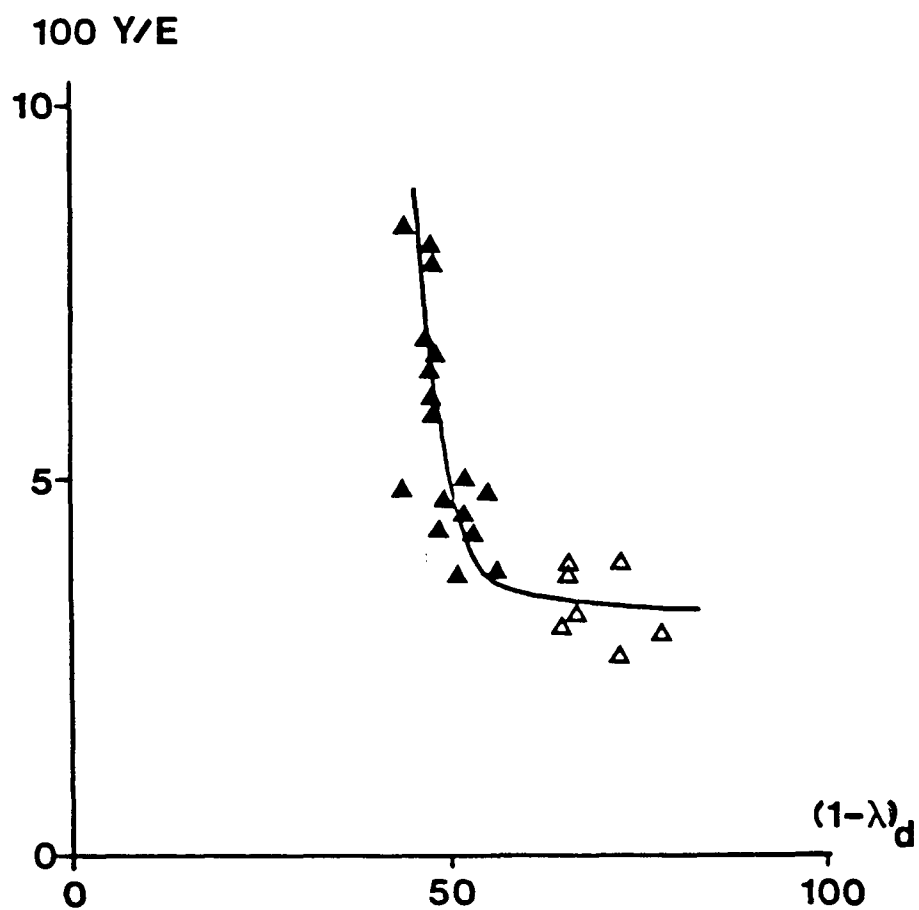


Figura 5.14: Influencia de la cristalinidad sobre el cociente $100Y/E$ para distintas muestras de HDPE (Δ) y de LDPE y LLDPE (\blacktriangle).



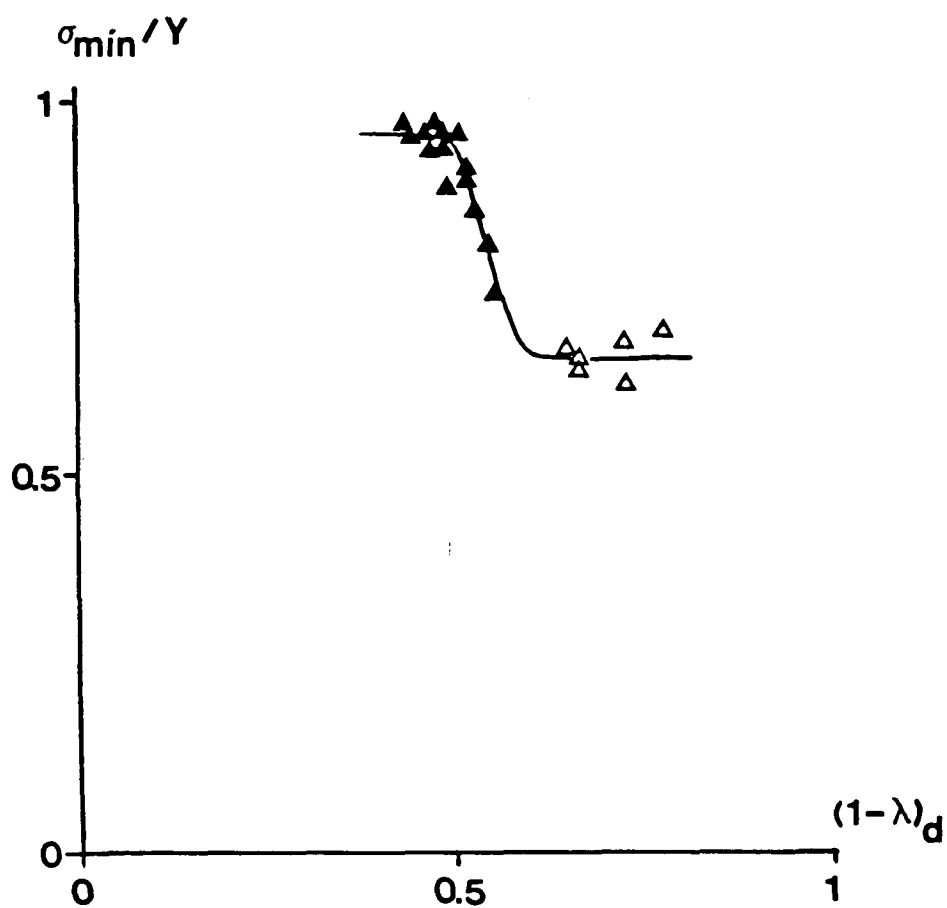


Figura 5.15: Representación del parámetro σ_{\min}/Y frente a la cristalinidad para diversas muestras de LDPE y LLDPE (▲) y de HDPE (Δ).

Así, el intervalo de cristalinidades en el que $100Y/E$ disminuye de una forma pronunciada está ocupado por las medidas procedentes de las muestras ramificadas, mientras que los puntos correspondientes a los polietilenos lineales presentan una ordenada prácticamente constante. Teniendo en cuenta la interpretación que se ha dado a este parámetro, estos resultados indican que los polietilenos ramificados pueden soportar mayores deformaciones elásticas que los lineales, lo que se puede justificar recordando que el comportamiento elástico de estos materiales está controlado por la extensión de las regiones no cristalinas y que, como ya se indicó, cuando la cristalinidad disminuye el comportamiento mecánico del polímero se va aproximando al de un material tipo caucho. Como consecuencia de que las deformaciones elásticas son más importantes en los polietilenos ramificados que en los lineales, también lo serán las recuperaciones, cuestión que se discutirá en el capítulo 6 de esta Tesis.

Respecto al parámetro σ_{\min}/Y cabe comentar que, según se ha señalado en el apartado anterior, la aparición de la fluencia está íntimamente unida al grado de cristalinidad. Cuando éste es alto el máximo de fluencia se presenta de una forma clara, no detectándose para cristalinidades muy bajas. Una de las muestras visibles más significativas de la fluencia es la formación de cuello en el ensayo de tracción, resultando razonable esperar que aparezca para muestras con cristalinidad alta y no sucediendo lo mismo cuando esta magnitud presenta valores reducidos, como se pone de manifiesto en la figura 5.15. Ahora bien, la cristalinidad está relacionada con la microdureza como se señala en el apartado 4.3.1 y, por tanto, el parámetro σ_{\min}/Y debe ser una función decreciente de la microdureza, como efectivamente resulta.

CAPÍTULO 6

6. RECUPERACION ELASTICA DE LAS HUELLAS6.1 Comportamiento de materiales no polímeros

En este capítulo se discuten los cambios de forma que aparecen en las huellas producidas en los ensayos de dureza por penetración estática cuando se retira el penetrador. Estos cambios dan información sobre la importancia relativa de las componentes permanente y recuperable de la deformación del material en este tipo de ensayos.

Uno de los primeros trabajos que estudian esta clase de problemas es el de Stilwell y Tabor [110], quienes midieron la recuperación sobre muestras metálicas utilizando penetradores cónicos con semiángulos de 68° y 45°. Entre sus resultados cabe destacar los siguientes:

La forma de la huella cuando el penetrador está en contacto con el material, que es geométricamente semejante a la de aquél, es diferente de la que tiene después de retirar la carga porque las dimensiones superficiales se mantienen prácticamente constantes, mientras la profundidad disminuye de modo notorio. Como la forma de la huella recuperada es cónica, ésto se traduce en un aumento del ángulo de apertura.

Al relacionar la presión ejercida por el penetrador, p , con la recuperación elástica en profundidad, y , se comprobó experimentalmente que la carga y descarga cíclica en las mismas condiciones iniciales no producía variaciones en las dimensiones de la huella. Apoyándose en ésto y empleando una fórmula anteriormente derivada por Boussinesq [67] para la distribución de presiones bajo un punzón cónico, obtuvieron la expresión:

$$y = \pi p a \left((1-\nu_1^2)/E_1 + (1-\nu_2^2)/E_2 \right) \quad (6.1)$$

donde a representa el radio de la base de la huella, ν_1 y E_1 , los

módulos de Poisson y de Young de la muestra a ensayar y ν_2 y E_2 , los módulos del material del penetrador. Los resultados experimentales presentaban un ajuste razonable al modelo y, además, fue posible establecer una buena correlación entre las medidas de un ensayo de rebote y la recuperación en profundidad.

Lawn y Howes [64] modificaron este modelo introduciendo una corrección relacionada con la elección de la referencia, que en el trabajo anterior estaba asociada a un estado de deformación en el que existían tensiones residuales. El modelo corregido y aplicado a huellas Vickers, lleva a la ecuación:

$$(2h/d)^2 = \Gamma^2 \cotg^2 \psi - (2(1-\nu^2)\Gamma^2 \cotg \psi) MH/E \quad (6.2)$$

donde h y d representan la profundidad y la diagonal de la impresión residual, 2ψ es el ángulo formado por dos aristas de la pirámide (148°), E y ν los módulos de Young y de Poisson de la muestra y Γ un factor que está relacionado con la geometría de la huella bajo carga y toma valores próximos a la unidad (para los materiales considerados en la referencia, $\Gamma = 0.91 \pm 0.08$).

En este trabajo, además, se relacionó la recuperación en profundidad de la huella con el coeficiente de restitución en un ensayo de rebote y se propuso el parámetro adimensional MH/E como una medida de la capacidad del material para disipar energía en un proceso de deformación.

Hay que destacar, por último, dos cuestiones que se mencionan en este estudio: en primer lugar, que no se detectó variación en la longitud de las diagonales en la descarga, esto es, que las dimensiones superficiales de la huella no varían y, por otro lado, que los autores renunciaron a medir sobre materiales poliméricos "debido a la compleja dependencia de sus propiedades mecánicas respecto al tiempo".

Recientemente, Breval y Mac Millan [23] han publicado un trabajo que presenta una ecuación similar a la (6.2), que se

modifica por la adición de un término cuadrático en MH/E que, según los autores, se ajusta mejor a los datos experimentales que la original. Para obtener esta nueva expresión exigieron que el parámetro Γ_H estuviera comprendido entre 1 y $\pi/2$, condición que no se puede cumplir si el material se apila en los bordes de la huella. En cualquier caso, la corrección propuesta al análisis de Lawn y Howes representa un exceso de un 5% en el valor de $2h/d$ para $MH/E = 0$ y es prácticamente despreciable desde $MH/E = 0'07$ hasta el valor extremo $0'15$.

6.2 Profundidad de la huella

Cuando se pretende estudiar la evolución de la huella producida en un ensayo de dureza durante la recuperación elástica, es fundamental contar con algún procedimiento que permita medir todas sus dimensiones. La medida de las dimensiones superficiales de la impresión no ofrece mayor dificultad, ya que se puede realizar utilizando el micrómetro acoplado al objetivo del microdurómetro con bastante exactitud (del orden de $0'5 \mu m$). Sin embargo, cuando se intenta medir la profundidad, la situación cambia y es necesario recurrir a técnicas especiales. A continuación, se consideran algunas posibilidades:

- Si el tamaño de las huellas es grande, para profundidades mayores de $10 \mu m$, éstas se pueden medir directamente por procedimientos ópticos. Para ello basta con enfocar sucesivamente el objetivo de un microscopio en la superficie de la probeta y en el vértice de la huella, viniendo dada la profundidad por el desplazamiento del objetivo. La precisión de la medida vendrá limitada por las características del objetivo y, en las condiciones más favorables, será del orden de la longitud de onda de la luz empleada para iluminar la muestra (con luz natural, aproximadamente, $0'5 \mu m$).

- Cuando se trabaja sobre materiales frágiles como, por ejemplo, cerámicas, las dimensiones de la impresión vienen limitadas por la aparición de grietas, de modo que no es posible obtener profundidades mucho mayores de $1 \mu m$. Como consecuencia de

ésto, no se puede aplicar la técnica anterior para estas huellas. Un método alternativo consiste en utilizar microscopía electrónica de barrido con iluminación oblicua, procedimiento empleado por Lawn y Howes [64].

- Una tercera posibilidad de medida, aplicable a huellas con profundidades de pocas micras, es la interferometría de doble haz. Esta técnica permite mejorar la precisión respecto a la primera de las consideradas, llevándola hasta fracciones de $\lambda/2$. Como este procedimiento fue el empleado para realizar las medidas de esta Tesis, se describe con más detalle a continuación.

6.2.1. Interferometría de doble haz

La interferometría de doble haz que, según se ha señalado en el párrafo anterior, es un procedimiento que permite una gran precisión en el estudio de objetos de pocas micras, resulta especialmente apropiada para realizar medidas porque es un método sin contacto que, por tanto, no introduce modificaciones en las superficies a medir.

Para la realización de este tipo de determinaciones se utilizan objetivos de microscopio especialmente contruidos que incorporan un pequeño interferómetro de Michelson, que se situa entre la muestra y el objetivo propiamente dicho. Un esquema del objetivo utilizado aparece en la figura 6.1. El funcionamiento de este tipo de dispositivos se describe a continuación:

Un haz de luz entra por el tubo T, incidiendo sobre el desdoblador cúbico de haz, S, que lo divide en dos haces: uno de referencia que se refleja en el espejo E y otro que, después de incidir sobre la superficie de la muestra M, se refleja en ésta. Ambos haces interfieren entre si, de tal manera que en el plano imagen del objetivo aparece superpuesto un sistema de franjas sobre el área de la muestra.

Las franjas son brillantes cuando la interferencia es constructiva, es decir, cuando la diferencia de caminos ópticos

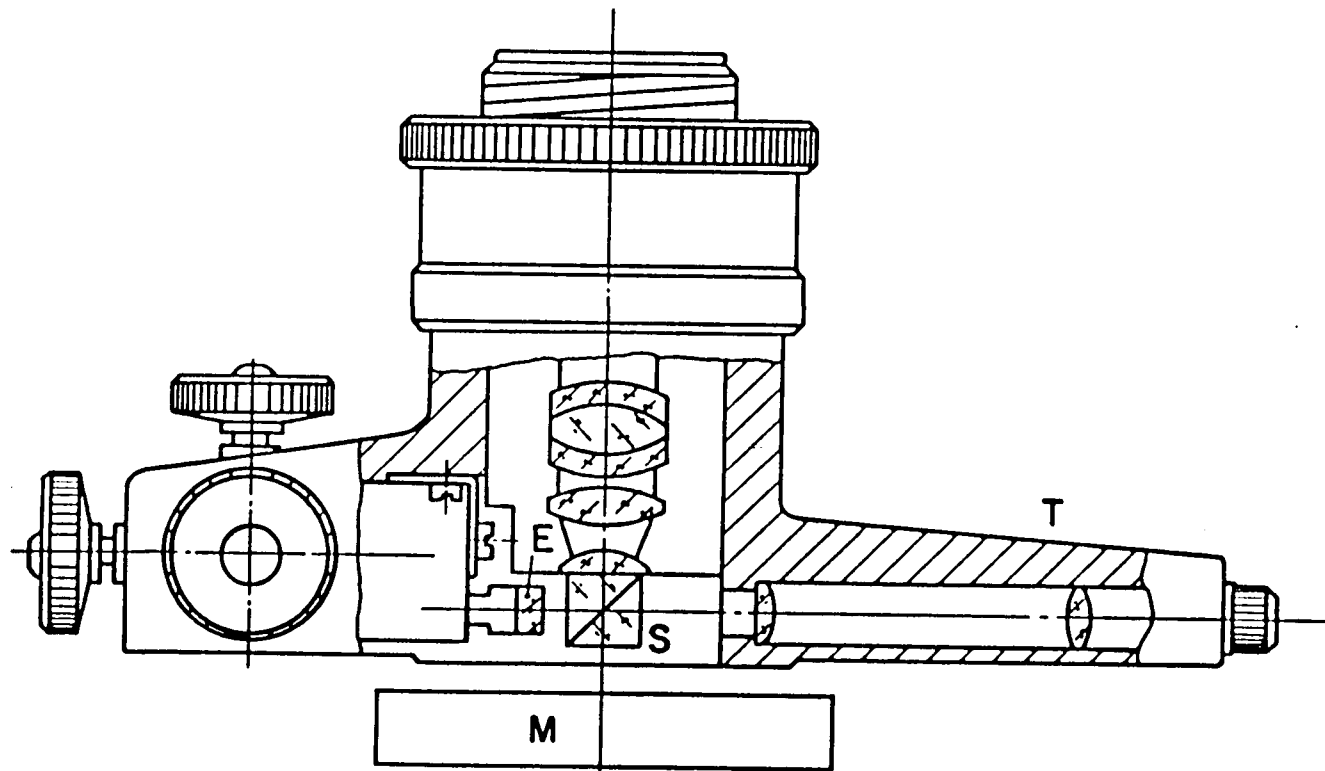


Figura 6.1: Representación esquemática del objetivo interferencial empleado para la realización de las medidas de recuperación de profundidad de las huellas.

es múltiplo entero de la longitud de onda utilizada ($\Delta = 2.\text{espesor} = k\lambda$) y son oscuras cuando la interferencia es destructiva ($\Delta = 2.\text{espesor} = (2k+1)\lambda/2$) [24]. Para pasar de una franja brillante u oscura a la siguiente del mismo tipo, el camino, óptico, Δ , debe variar en λ , lo que corresponde a un cambio de espesor respecto al plano de referencia de $\lambda/2$ (se supone que el índice de refracción del aire es 1). Así pues, el conjunto de franjas de interferencia puede ser considerado como un sistema de curvas de nivel del objeto, con una separación entre ellas de la mitad de la longitud de onda del haz iluminante.

La huella producida por un microdurómetro sobre una muestra, en el caso ideal, es un hueco en forma de pirámide invertida de base cuadrada. Colocando en el microscopio el plano de la muestra normal al haz incidente, la imagen que se obtiene es un campo uniformemente iluminado en el que aparece la huella piramidal conteniendo un sistema de franjas, que son cuadrados concéntricos de lados paralelos a los de la base de la huella, es decir, sus líneas de nivel separadas $\lambda/2$.

En el caso real, la superficie del material ensayado no es perfectamente plana, por lo que su imagen presenta áreas claras y oscuras. En las muestras utilizadas esto ha significado una variación de menos de una franja con respecto al plano medio de la muestra, es decir, menos de $\lambda/2$ en espesor. Esta variación debe ser tomada en cuenta al elegir el origen para la medida de las franjas. Asimismo, las huellas contienen otras irregularidades, como defectos puntuales debidos a la rugosidad del material, que producen ruido aleatorio en la imagen interferencial. En la figura 6.2 se reproducen algunas fotografías de las huellas Vickers obtenidas por este procedimiento, donde se pueden observar los detalles que se comentan en este párrafo. En ellas también se ve que las caras laterales no son planas, lo que da lugar a la curvatura de las franjas.

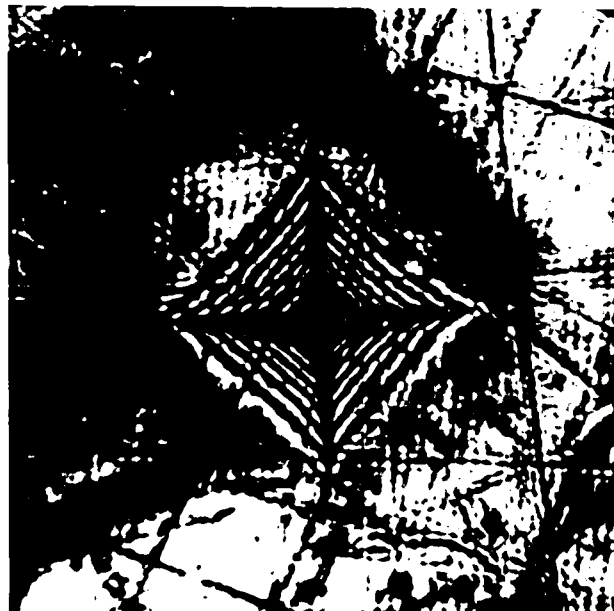


Figura 6.2: Micrografías obtenidas por interferometría de dos huellas sobre dos muestras diferentes de PE C-20, una de ellas, enfriada en agua con hielo y, la otra cristalizada en la prensa.

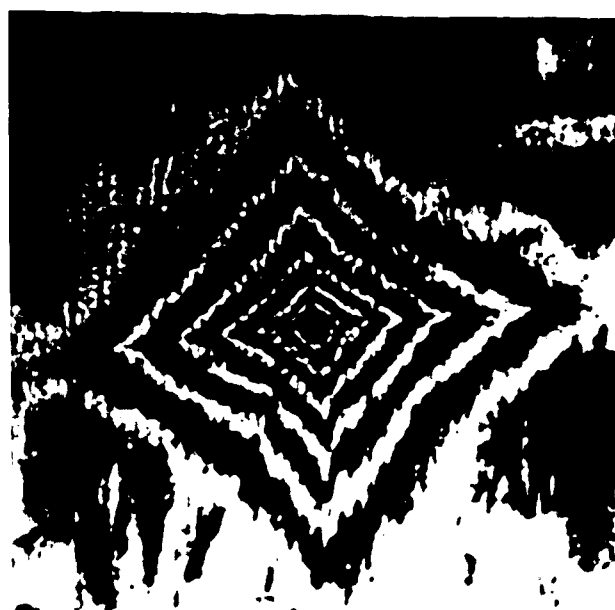


Figura 6.2: Micrografías obtenidas por interferometría de dos huellas.
La fotografía superior corresponde a una muestra de LLDPE
0'930 y la inferior, a otra de LDPE 033

Para realizar las medidas de esta Tesis, se ha utilizado un objetivo interferencial Ealing 20x (distancia focal = 8 mm), iluminando la muestra con la raya verde de una lámpara espectral de mercurio ($\lambda = 546 \text{ nm}$). La diferencia de profundidad entre dos franjas consecutivas resulta de $0.27 \mu\text{m}$. Fracciones de este valor pueden apreciarse en las fotografías dependiendo de la calidad de las franjas, que a su vez depende de la regularidad de las superficies de la muestra y de la huella.

6.3 Geometría de la huella y su evolución

Con objeto de estudiar la recuperación elástica de las huellas se prepararon ocho láminas de cuatro polietilenos diferentes cuyas densidades nominales variaban entre 0.92 y 0.96 g/cm^3 y cuyos pesos moleculares medidos por viscosimetría oscilaban entre $2.85 \cdot 10^5$ y $6.3 \cdot 10^4$, enfriando cada uno de ellos por dos procedimientos distintos: lentamente en la prensa (aproximadamente a $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$) y subenfriando en agua con hielo. De cada muestra se recortó una probeta sobre la que se realizó un ensayo de dureza con una carga de 15 g, un tiempo de contacto de 10 s y a una temperatura de 25°C . Se escogió un valor de la carga pequeño porque el tamaño de las huellas a estudiar viene limitado por el campo del objetivo interferencial. Inmediatamente después del ensayo de dureza se trasladaron las muestras al laboratorio donde se encontraba el interferómetro. Para este transporte era necesario emplear un cuarto de hora aproximadamente, razón por la que los tiempos transcurridos desde la realización de las huellas hasta su observación son siempre superiores a 15 minutos. La evolución de las huellas se siguió hasta 170 horas después de producirlas.

De cada una de las ocho láminas, se troquelaron algunas probetas normalizadas que se utilizaron para determinar el módulo elástico y la tensión de fluencia en un ensayo de tracción. El procedimiento que se empleó para realizar estas medidas es el descrito en el apartado 3.4.2 de esta Tesis. Estas determinaciones se realizaron con objeto de comprobar si la recuperación de las huellas se ajustaba a lo predicho por el modelo de Lawn y Howes

[64].

También se midieron las densidades de cada una de las muestras a fin de determinar las cristalinidades. Con este propósito, se preparó una columna de gradiente de densidad siguiendo el método indicado en el apartado 3.2.1.

6.3.1. Modelo de comportamiento reológico

Según indica Nielsen [87] el comportamiento de los polímeros frente al flujo y la relajación de esfuerzos se puede simular, en determinados casos, utilizando modelos mecánicos sencillos. Entre éstos, uno de los más simples es el correspondiente al sólido lineal normalizado (modelo de Burgers) que se obtiene por acoplamiento de los modelos de Maxwell y Voigt. El primero está formado por la asociación en serie de un resorte de constante elástica E_1 con un elemento amortiguador viscoso de constante μ_1 . El segundo consta de un resorte (E_2) en paralelo con un amortiguador (μ_2). Estos dos bloques se disponen en serie como se indica en la figura 6.3.a.

Para estudiar la respuesta de este modelo frente a una sollicitación que varía a lo largo del tiempo, $\sigma(t)$, es necesario obtener la expresión de su función de transferencia. En un sistema como el que se considera, la tensión ha de ser la misma en cada una de sus secciones, mientras que la deformación total, ϵ , resulta como suma de las deformaciones de cada uno de los tres bloques en serie. Teniendo en cuenta la relación entre tensión y deformación para los muelles y amortiguadores, se puede escribir:

$$\sigma(t) = E_1 \epsilon_1(t) \quad (6.3)$$

$$\sigma(t) = E_2 \epsilon_2(t) + \mu_2 \dot{\epsilon}_2(t) \quad (6.4)$$

$$\sigma(t) = \mu_1 \dot{\epsilon}_3(t) \quad (6.5)$$

Calculando la transformada de Laplace de las ecuaciones anteriores con la condición inicial $\epsilon(0) = 0$ y despejando, queda:

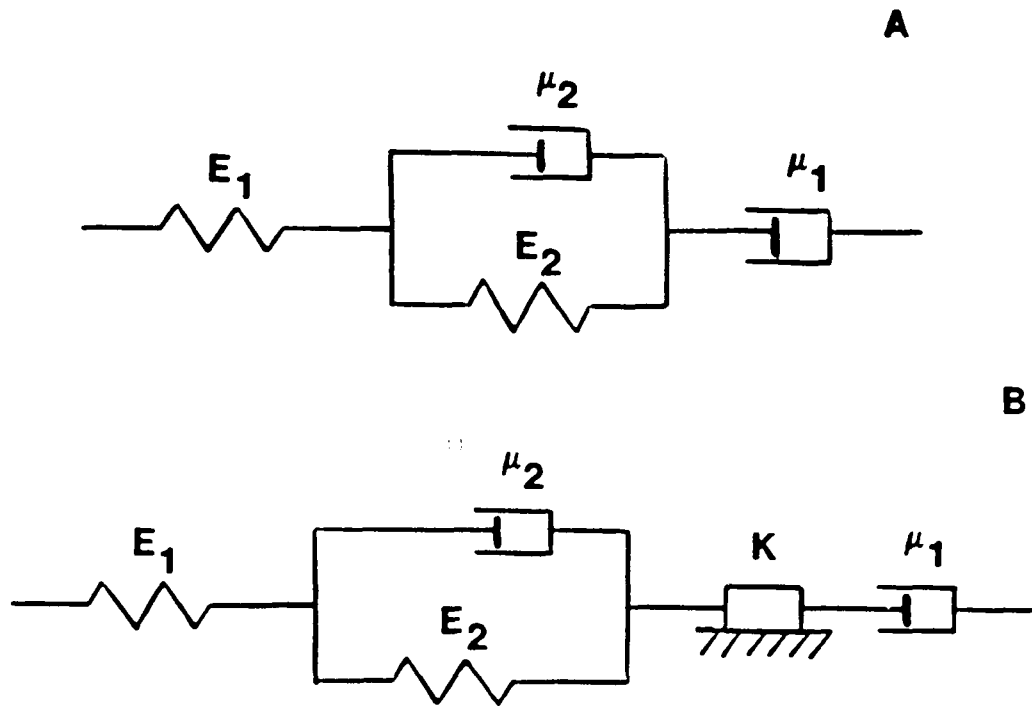


Figura 6.3: Representación esquemática del modelo de Burgers
(A) y del modelo de Burgers modificado (B)

$$L(\epsilon_1(t)) = L(\sigma(t))/E_1 \quad (6.6)$$

$$L(\epsilon_2(t)) = L(\sigma(t))/(E_2 + s\mu_2) \quad (6.7)$$

$$L(\epsilon_3(t)) = L(\sigma(t))/(s\mu_1) \quad (6.8)$$

Como la transformada de Laplace es lineal, se tiene:

$$L(\epsilon(t)) = (1/E_1 + 1/(E_2 + s\mu_2) + 1/(s\mu_1))L(\sigma(t)) \quad (6.9)$$

resultando la función de transferencia:

$$G(s) = (s^2 + ((E_2 + E_1)/\mu_2 + E_1/\mu_1)s + E_1E_2/(\mu_1\mu_2)) / (E_1s(s + E_2/\mu_2)) \quad (6.10)$$

Dado que las raíces del denominador son no positivas el sistema es estable y presenta un tiempo de retardo característico:

$$\tau_2 = \mu_2/E_2 \quad (6.11)$$

De cara a comprobar como el modelo describe de una forma razonable el comportamiento mecánico de un polímero, se va a estudiar la respuesta del sistema a una tensión cuya evolución temporal viene regida por la ecuación:

$$\sigma(t) = \begin{cases} \sigma_0 & 0 < t < t_0 \\ 0 & t_0 < t \wedge 0 < t \end{cases} \quad (6.12)$$

La transformada de Laplace de la tensión es:

$$L(\sigma(t)) = \sigma_0(1 - \exp(-t_0s)) \quad (6.13)$$

de modo que la transformada de la deformación resulta ser:

$$L(\epsilon(t)) = G(s)L(\sigma(t)) \quad (6.14)$$

La expresión de la función $\epsilon(t)$ se obtiene tomando la transformada inversa de la ecuación anterior, quedando:

$$\epsilon(t) = \begin{cases} \sigma_0/E_1 + \sigma_0 t/\mu_1 + \sigma_0(1-\exp(-t/\tau_2))/E_2 & 0 < t < t_0 \\ \sigma_0 t_0/\mu_1 + \sigma_0(1-\exp(-t_0/\tau_2))\exp(-(t-t_0)/\tau_2)/E_2 & t_0 < t \end{cases} \quad (6.15)$$

curva que se representa en la figura 6.4 frente a escalas de tiempo lineal y logarítmica. En esta gráfica se puede observar que en instante $t=0$ se produce una deformación instantánea elástica σ_0/E_1 que, posteriormente, se recupera en el instante $t=t_0$. En el intervalo $(0, t_0)$, a la deformación σ_0/E_1 se añade una deformación elástica retardada (sumando exponencial) y una deformación viscosa (sumando lineal). Después del instante $t=t_0$, el sistema se relaja recuperando la deformación elástica retardada hasta alcanzar el valor de la deformación permanente $\sigma_0 t_0/\mu_1$, que, precisamente, coincide con la deformación viscosa que se obtuvo al final de la primera parte del proceso de carga. Obsérvese que casi toda la deformación se produce en el intervalo de una década alrededor del tiempo de retardo.

En un polímero amorfo sometido a tracción, la deformación evoluciona, de acuerdo con lo indicado por Fatou y Pereña [40], de este modo: inicialmente, como en cualquier otro material, se produce una deformación elástica simple que se desarrolla a la velocidad del sonido en el medio, deformación que se asimila a la elástica instantánea del modelo. El sumando correspondiente a la deformación elástica retardada está relacionado con el desovillamiento de las moléculas del polímero bajo la acción de la tensión σ_0 . En este proceso, las moléculas no solo se desenrollan sino que además se orientan, contribuyendo todo esto a disminuir la entropía del sistema. Cuando en el instante $t=t_0$ se anula la tensión, el sistema tiende a aumentar su entropía, produciéndose un nuevo enrollamiento de las moléculas que está relacionado con la recuperación elástica retardada. Estos dos

procesos vienen gobernados por el tiempo de retardo que comparado con la duración del periodo de carga t_0 determina la importancia relativa de estas evoluciones retardadas. A los mecanismos anteriores hay que añadir el de flujo viscoso que implica un cambio de posición del centro de masas de las moléculas y que es el responsable de la deformación permanente.

El modelo funciona también de una forma correcta cuando se considera el comportamiento de un polímero cristalino con matriz amorfa, pero en cambio, al estudiar la fluencia en polímeros muy cristalinos, es necesario introducir alguna modificación. Debido al distinto empaquetamiento molecular, es mayor la resistencia a la deformación de los cristales que la de la fase amorfa y la fluencia solo aparece cuando se supera cierta tensión umbral, que se simula por medio de un elemento de rozamiento colocado en serie con el amortiguador de constante μ_1 . Este modelo, que se conoce como el de Burgers modificado [99], aparece representado en la figura 6.3.b.

Evidentemente, dado que las propiedades mecánicas de los polímeros están fuertemente influenciadas por la temperatura, los parámetros del modelo deben considerarse como funciones de esta última variable. Cuando la temperatura es muy baja, los rozamientos viscosos son muy altos, es decir, permanecen "congelados" los amortiguadores, comportándose el material como un sólido elástico ideal. Al aumentar la temperatura, las constantes asociadas al rozamiento viscoso disminuyen, presentando el material un comportamiento similar al recogido en la figura 6.4. Para temperaturas aun más altas, los mecanismos de flujo pueden llegar a predominar sobre los de elasticidad, comportándose el polímero como un líquido viscoso.

El modelo considerado hasta ahora presenta un único tiempo de retardo y de relajación; sin embargo, los sistemas polímeros presentan un espectro de tiempos de relajación y de retardo que

puede ser discreto o continuo como consecuencia de la dispersión de pesos moleculares. Ferry [41] indica que, utilizando los bloques simples antes descritos, modelos de Maxwell y de Voigt, se puede simular el espectro de tiempos característicos. Para ello basta con tomar un conjunto de elementos de Voigt en serie (retardo) o un conjunto de elementos de Maxwell en paralelo (relajación). Si el número de elementos que se toma es reducido los espectros resultantes serán discretos; si este número se hace crecer indefinidamente se pasará a un espectro continuo.

6.3.2. Ajuste al modelo

La función $\epsilon(t)$ para $t > t_0$ dada por la ecuación (6.15), que representa la recuperación de un polímero bajo tensión nula, es la que se va a utilizar para estudiar la evolución de las huellas Vickers. Si se toma el origen de tiempos para $t = t_0$ y se emplea una notación más compacta, la ecuación queda en la forma:

$$\epsilon(t) = \epsilon_1 + \epsilon_2 \exp(-t/\tau) \quad (6.16)$$

donde $\epsilon_1 + \epsilon_2 < \epsilon_0$ y ϵ_0 es la deformación inicial.

Para aplicar el modelo anterior a la recuperación de las huellas Vickers, se tomará su profundidad, h , como una medida de la deformación. Dado que las dimensiones superficiales de la impresión permanecen constantes a lo largo del tiempo, al menos así ocurre para el polietileno y para los materiales investigados por Stilwell y Tabor [110] y por Lawn y Howes [64], el parámetro adimensional $100h/d$ se puede utilizar para estudiar la recuperación en profundidad. De acuerdo con la ecuación (6.16) la evolución de esta variable vendrá representada por la ecuación:

$$100h/d = \alpha + \beta \exp(-t/\tau) \quad (6.17)$$

Si se ajustan los resultados experimentales a una ecuación como la anterior por el método de los mínimos cuadrados, los coeficientes de correlación que se obtienen son superiores a 0.98 en siete de los ocho casos, lo que justifica el modelo adoptado

(ver figura 6.5).

Si se admite, como en [110] y en [64], que la geometría de la huella bajo carga coincide con la del penetrador, el valor del parámetro $100h/d$, en este caso, será independiente de la dureza del material considerado y de las condiciones de medida, viniendo determinado únicamente por el ángulo entre las caras de la pirámide Vickers, resultando:

$$100h/d \text{ (bajo carga)} = 100/7 = 14'29 \quad (6.18)$$

Precisamente, a causa de la constancia de este valor del parámetro, se van a referir al mismo las recuperaciones fraccionales viscoelásticas por medio de la expresión:

$$\text{Recuperación fraccional} = (14'29 - 100h/d)/14'29 \quad (6.19)$$

En lo que sigue, se va a prestar especial atención a la recuperación instantánea ($t=0$) y a la residual (correspondiente a un tiempo muy largo frente a τ). Estos valores, que se representarán por las letras γ y δ respectivamente, se pueden obtener a partir de la ecuaciones (6.17) y (6.18), resultando ser:

$$\gamma = (14'29 - (\alpha + \beta))/14'29 \quad (6.19)$$

$$\delta = (14'29 - \alpha)/14'29 \quad (6.20)$$

Los valores de α y de β resultantes de la regresión y los de estos parámetros aparecen recogidos en la tabla 6-1 donde se puede observar la existencia de un tiempo de retardo (τ) que regula la velocidad de recuperación. En la figura 6.5 se representa el parámetro $100h/d$ para las huellas estudiadas frente a $\exp(-t/\tau)$. Se puede observar que el intervalo de tiempos considerado es adecuado para investigar este tipo de fenómenos ya que la abscisa toma valores muy próximos a 0 y a 1 para las muestras estudiadas, confirmando la validez de la extrapolación

TABLA 6-1

Valores de los parámetros resultantes del ajuste de los datos experimentales a una ecuación del tipo (6.16) y de las recuperaciones fraccionales calculadas de acuerdo con (6.19) y (6.20).

MATERIAL	$M_w \times 10^{-5}$	$(1-\lambda)_d$	α	β	$\tau(h)$	γ	δ
HDPE C-20	2.85	0.81	5'15	0'45	82	0'61	0'64
		0.48	3'35	0'57	75	0'73	0'77
HDPE 6006	1.25	0.66	4'62	0'76	54	0'62	0'67
		0.47	3'42	0'85	51	0'70	0'76
LLDPE $\rho=0'930$	1.30	0.31	3'40	0'43	77	0'73	0'76
LDPE 033	0.63	0.19	1'80	0'21	185	0'86	0'87
		0.15	1'05	0'35	186	0'90	0'93

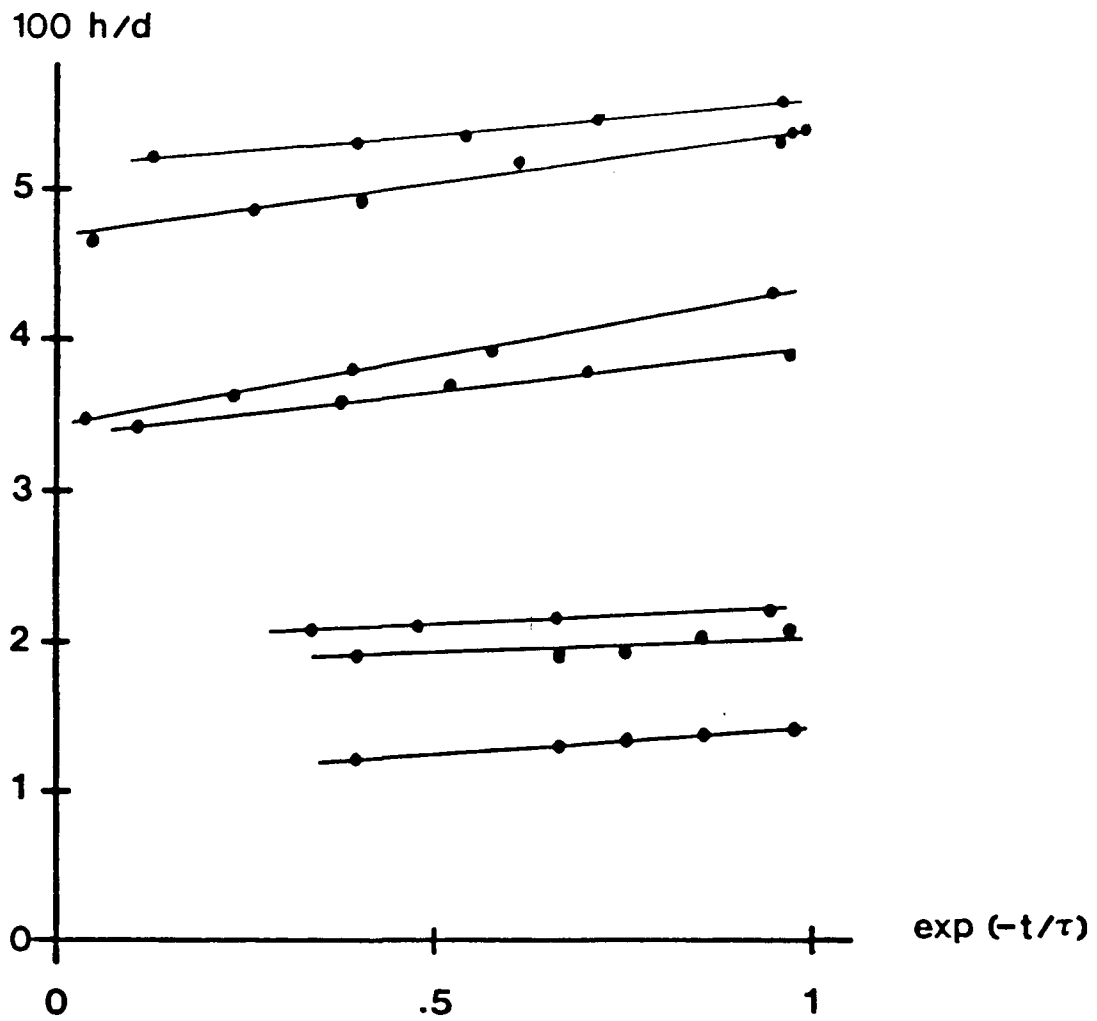


Figura 6.5: Evolución de la profundidad de las huellas para las muestras de polietileno estudiadas.

utilizada para determinar γ y δ .

Según se observa en la tabla 6-1, los tiempos de retardo son prácticamente constantes para cada una de los polietilenos estudiados. Este hecho sugiere que τ es un parámetro que solamente depende del peso molecular y del número y tipo de ramificaciones. Así, el tiempo de retardo para el polietileno de baja densidad es mucho mayor que los correspondientes a los lineales (de alta densidad y de baja densidad) y éstos muestran valores de los parámetros γ y δ algo menores que aquél. Respecto a la influencia del peso molecular, en los polietilenos lineales aparece una ligera disminución de los parámetros de la recuperación y un aumento del tiempo de retardo cuando aquél crece. Estos resultados indican que el estudio de los parámetros de la recuperación de huellas Vickers en polietileno permiten distinguir entre los diferentes tipos sin tener en cuenta la cristalinidad, variable que afecta de una forma acusada al valor de la microdureza.

Estas conclusiones, junto con las obtenidos en el apartado 4.2.2.2, muestran la posibilidad de estudiar ciertos aspectos del comportamiento reológico de polímeros a través de un ensayo de microdureza. Esta posibilidad es especialmente interesante si se tiene en cuenta que la cantidad de material que se utiliza en este tipo de ensayos no tiene que ser grande, de hecho, bastaría con preparar una probeta de $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$, que, para el caso del polietileno en concreto, no pesaría más de 0.05 g.

6.3.3. Discusión de los resultados

En primer lugar se van a comentar los resultados relacionados con la base de la huella:

Para el periodo de tiempo considerado (de 0.25 a 170 horas) no se han detectado variaciones de las dimensiones superficiales de la impresión para ninguno de los materiales ensayados. Este resultado apoya las observaciones de Bowman y Bevis [22] frente a las de Baltá Calleja [14], quien afirma que la huella se va

recuperando a lo largo del tiempo, pudiendo llegar a desaparecer. En esta línea lo que sí se ha observado es que, debido a la recuperación en profundidad, conforme va pasando el tiempo aumenta la dificultad para ver la huella.

En la figura 6.6, así como en las fotografías de la figura 6.2 se puede observar la forma de la base de la impresión. Según Tabor [113] este tipo de huellas, al que denomina "pincushion shaped", es característico de materiales que endurecen por deformación y, de acuerdo con Marsh [70], están asociadas al regimen de deformación de crecimiento de cavidad esférica. Merece la pena destacar que el cociente adimensional d/a (ver figura 2.1) es aproximadamente el mismo ($1'55 \pm 0'06$) para todas las huellas estudiadas, ésto es, que las proyecciones superficiales de todas las impresiones obtenidas sobre los diferentes polietilenos considerados con distintas historias térmicas, son geométricamente semejantes.

Para estudiar la profundidad de las huellas se pueden obtener perfiles de diferentes secciones (figura 6.6) a partir de fotografías como las de la figura 6.2. Junto a estas secciones se ha dibujado el perfil del penetrador bajo carga. Como se puede ver, la huella recuperada tiene forma de pirámide invertida con las caras ligeramente curvadas. En esta gráfica también se puede observar que la recuperación en profundidad de la huella es bastante importante, como indican los valores de los parámetros y obtenidos al ajustar los datos experimentales al modelo de comportamiento reológico.

A continuación se va a considerar la posibilidad de estudiar la recuperación en profundidad de las huellas por medio de la ecuación obtenida por Lawn y Howes [64]. Para ello se representan las medidas que aparecen recogidas en la tabla 6.1 junto a la recta predicha por los autores citados (figura 6.7). Se observa que los datos experimentales no se ajustan a la línea propuesta, tanto a tiempos muy cortos como a tiempos muy largos, a pesar de lo sugerido por Baltá Calleja [13]. Como la distancia

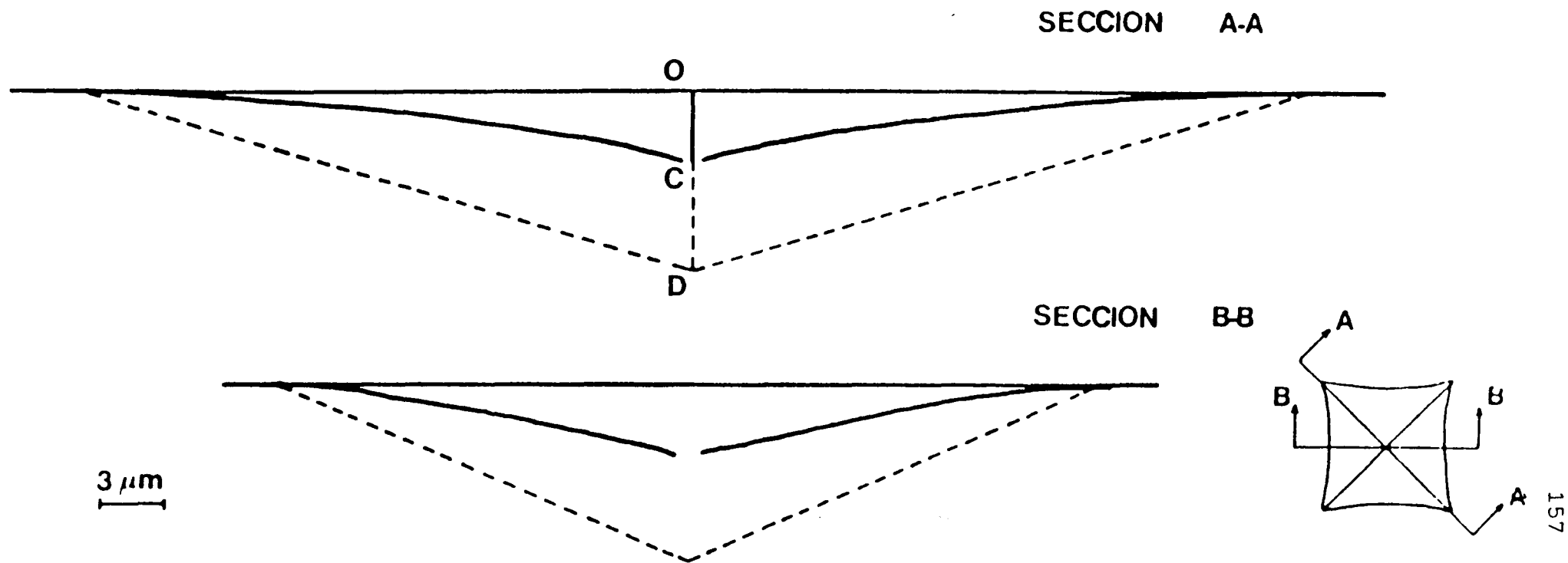


Figura 6.6: Secciones de una huella Vickers en polietileno obtenida a partir de fotografías como las que aparecen en la figura 6.2. La línea punteada representa el perfil del penetrador cuando la carga está aplicada.

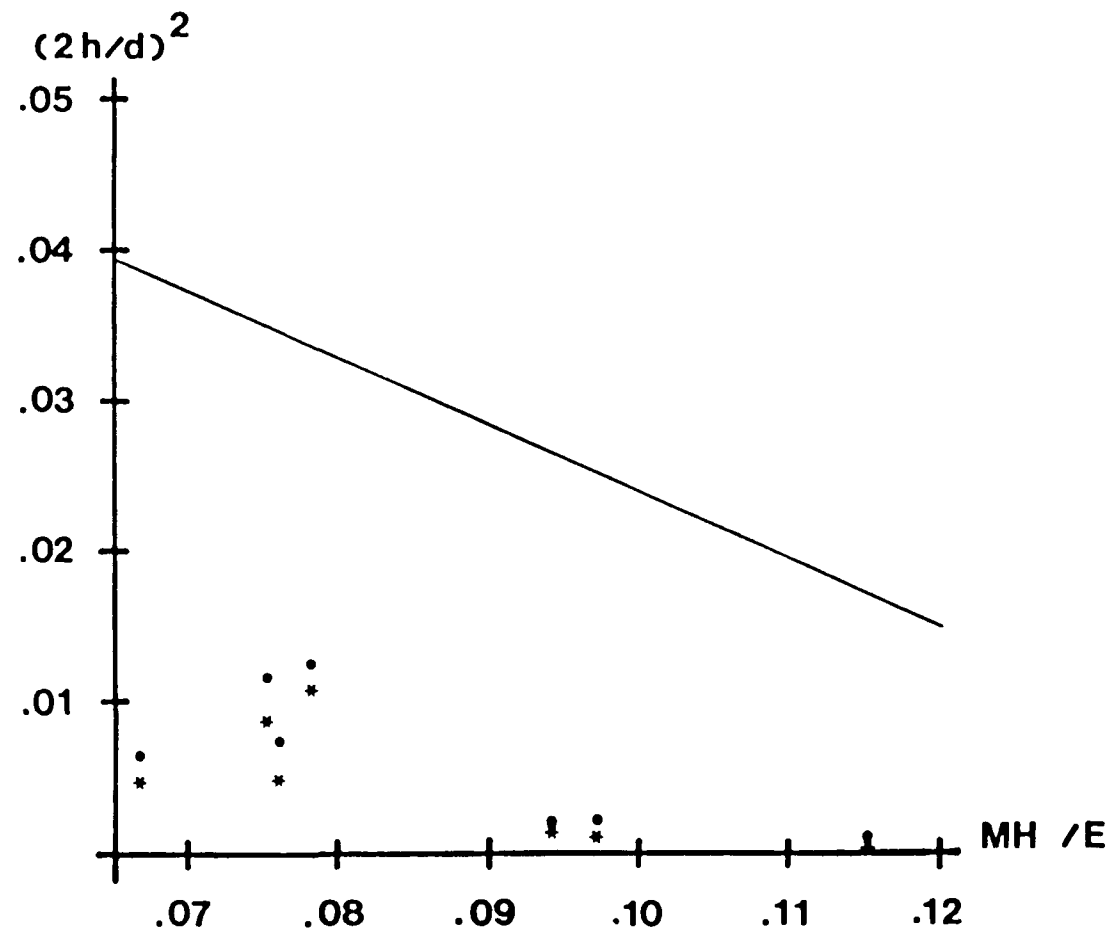


Figura 6.7: Representación de los datos experimentales referentes a la recuperación instantánea (•) y a tiempo infinito (*) frente a la recta teórica de Lawn y Howes.

de estos puntos al modelo teórico es muy grande, no parece razonable suponer que esta diferencia proceda de la estimación del parámetro Γ de la ecuación (6.2), utilizando medidas sobre materiales duros (cerámicas y aceros). Más bien, hay que suponer que las hipótesis de Lawn y Howes no son aplicables a los polímeros, circunstancia que ellos ya sospechaban.

Una de las hipótesis básicas utilizadas para obtener la ecuación de la recta consiste en admitir que cuando se vuelve a hacer actuar la carga sobre una huella, el penetrador desciende hasta donde lo hizo en la primera ocasión o, lo que es lo mismo, en cargas subsecuentes las dimensiones de la proyección superficial de la huella permanecen inalteradas. Al realizar la parte experimental de esta Tesis, se comprobó que esto sucedía también para algunas muestras de polietileno con distintos valores de la carga que se hicieron actuar en cinco ocasiones sucesivas sobre cada huella. De acuerdo con ésto, parece lógico suponer que la causa de las discrepancias entre los resultados experimentales y el modelo teórico es que la ecuación de la teoría de la elasticidad debida a Sneddon [107], utilizada por Lawn y Howes, no es aplicable a polímeros. En esta línea, cabe recordar que a lo largo de la Tesis se han encontrado ya otras situaciones en las que las ecuaciones teóricas que se utilizan para otros tipos de sólidos, no resultaban válidas para polímeros, debido a su comportamiento viscoelástico, esencialmente dependiente del tiempo.

Aquí conviene señalar que es posible obtener una aproximación de la fracción de energía potencial del penetrador que se emplea en deformar elásticamente el polímero, teniendo en cuenta que en la aplicación sucesiva de la carga sobre una huella no se observa variación de sus dimensiones superficiales. De acuerdo con ésto, las deformaciones producidas por las aplicaciones de carga posteriores a la primera son esencialmente elásticas. La energía asociada a este proceso se puede estimar por la variación de energía potencial del penetrador al descender de la posición C a la D (figura 6.6), que es:

$$W_{el} = P\gamma d/7 = \gamma W \quad (6.21)$$

donde W representa la variación de energía potencial del penetrador al pasar de 0 a D , es decir, la energía total que evoluciona en la primera carga. De acuerdo con los datos recogidos en la Tabla 6-1, el parámetro oscila entre 0'61 y 0'90 para las muestras estudiadas. Esto quiere decir que el porcentaje de la energía total de deformación que se emplea en deformar elásticamente el material varía entre el 61 y el 90%, que no es despreciable frente al porcentaje de la energía que se utiliza en deformar plásticamente el polímero, ésto es, frente a la energía que se emplea en destruir los cristalitos. En consecuencia, cualquier modelo que pretenda relacionar la microdureza con la estructura en polímeros ha de tener presente la energía de deformación elástica; dicho de otro modo, no debe despreciar la contribución de las regiones amorfas y de la interfase en el proceso de deformación bajo el penetrador.

Otra cuestión importante es relacionar la recuperación fraccional con la microdureza, y las propiedades mecánicas, una vez que se ha verificado que el modelo de Lawn y Howes no se puede aplicar a polímeros:

En las figuras que van de la 6.8 a la 6.13 se puede observar que γ y δ resultan funciones lineales decrecientes de la microdureza y del módulo elástico, mientras que crecen, también linealmente con $100Y/E$ (los coeficientes de correlación en todos los casos son mayores que 0.98). Este último resultado confirma la interpretación del parámetro adimensional $100Y/E$ que se dio en el capítulo anterior, ya que la recuperación resulta más importante cuanto mayor es el cociente considerado. También conviene destacar que, de nuevo, se observan en la representación de γ y δ frente a $100Y/E$ diferencias entre el comportamiento mecánico de los polietilenos lineales y el de los ramificados.

Para justificar estas relaciones es necesario recurrir a la



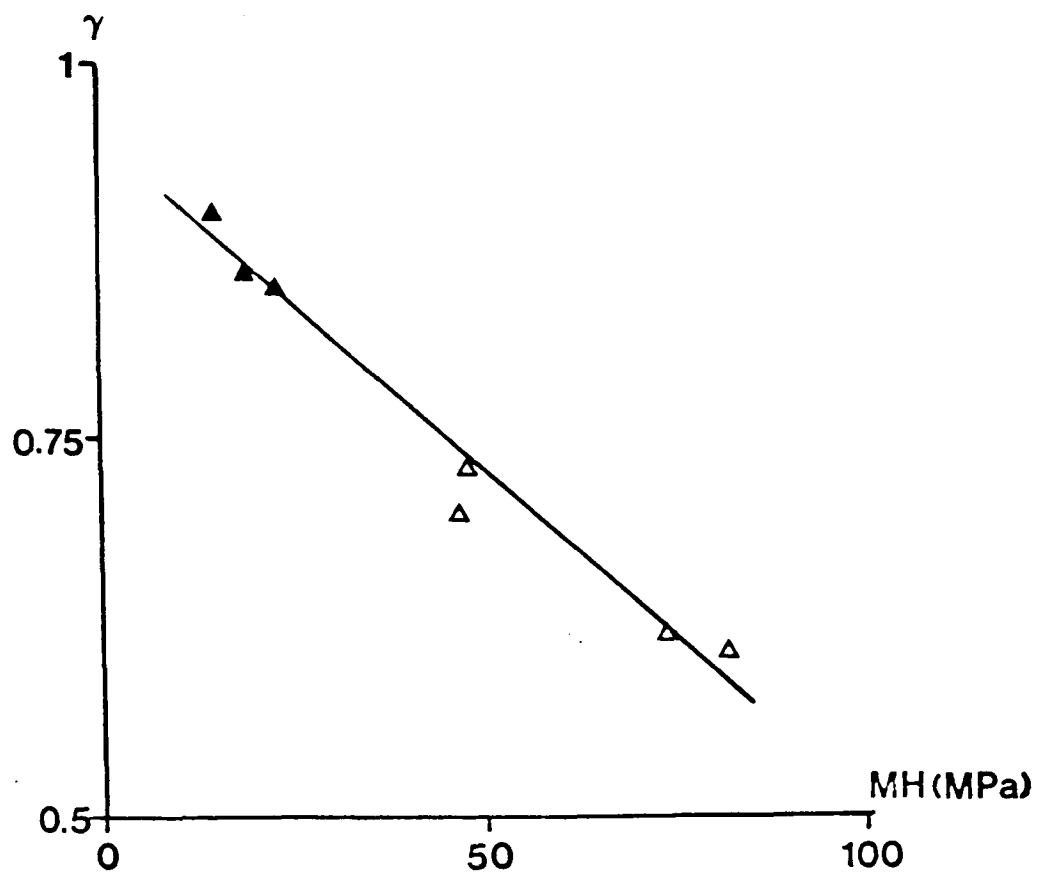


Figura 6.8: Variación del parámetro γ con la micro-dureza para las muestras de LDPE y LLDPE (▲) y de HDPE (△) estudiadas.

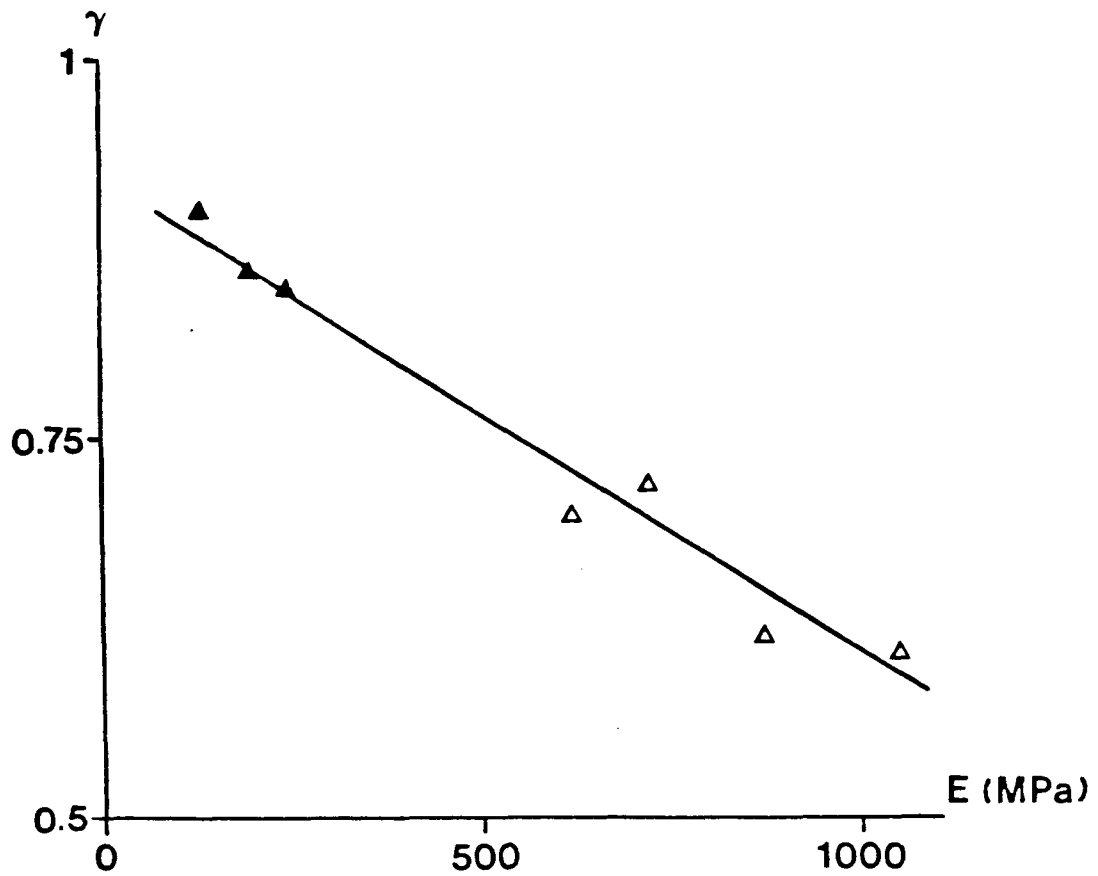


Figura 6.9: Relación entre el módulo elástico y γ para distintas muestras de HDPE (△) y de LDPE y LLDPE (▲).

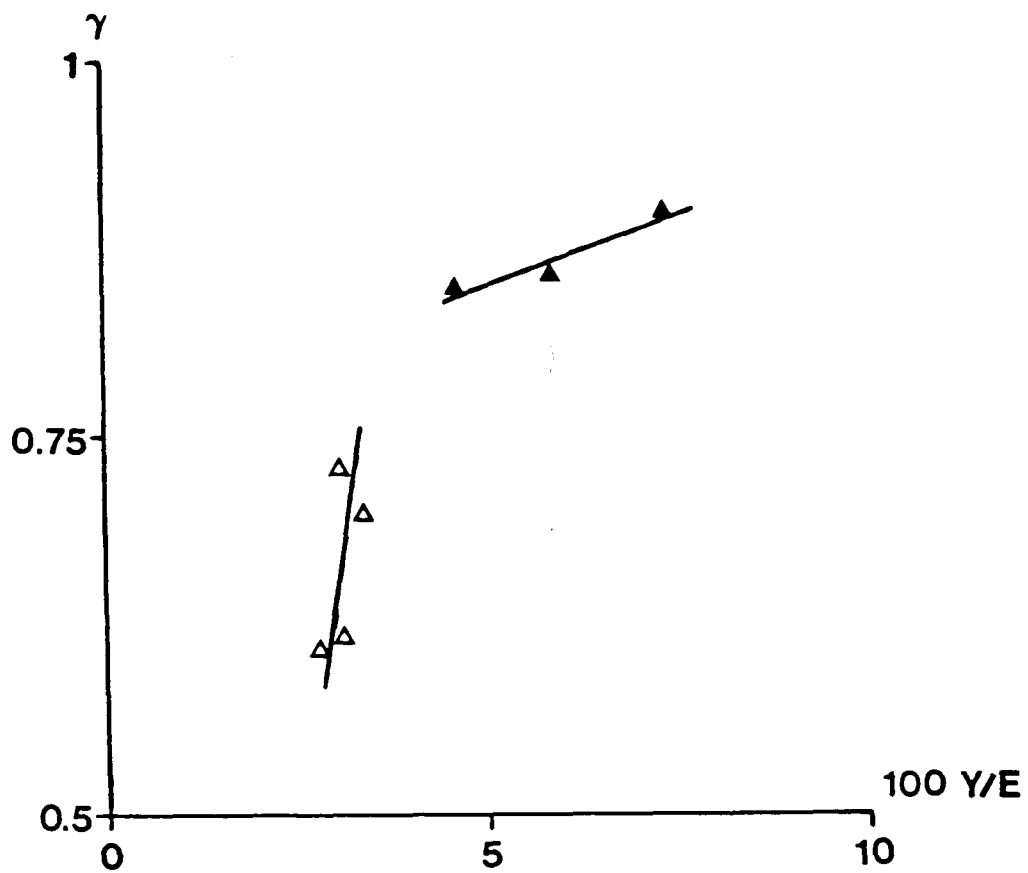


Figura 6.10: Influencia del cociente $100Y/E$ sobre γ para algunos polietilenos. Los puntos marcados con (Δ) corresponden a HDPE y los señalados con (\blacktriangle), a LDPE y LLDPE.

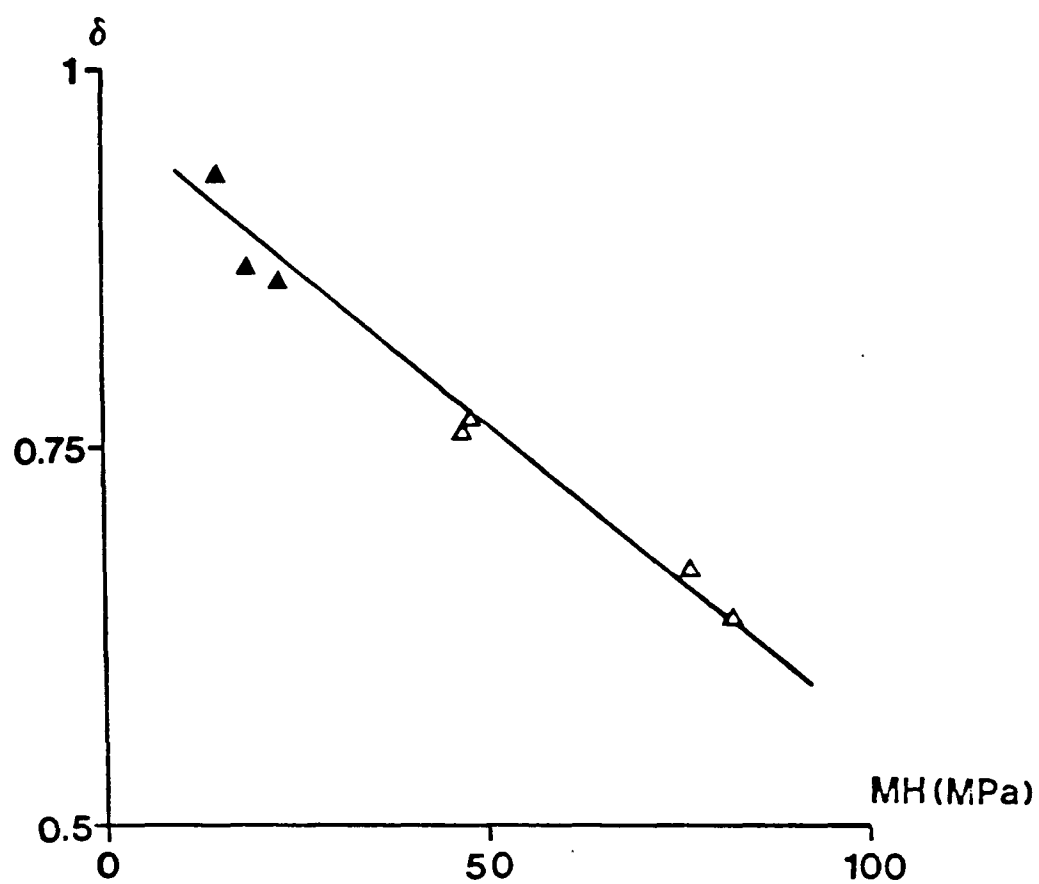


Figura 6.11: Variación del parámetro δ con la micro-dureza para las muestras de LDPE y LLDPE (▲) y de HDPE (△) estudiadas.

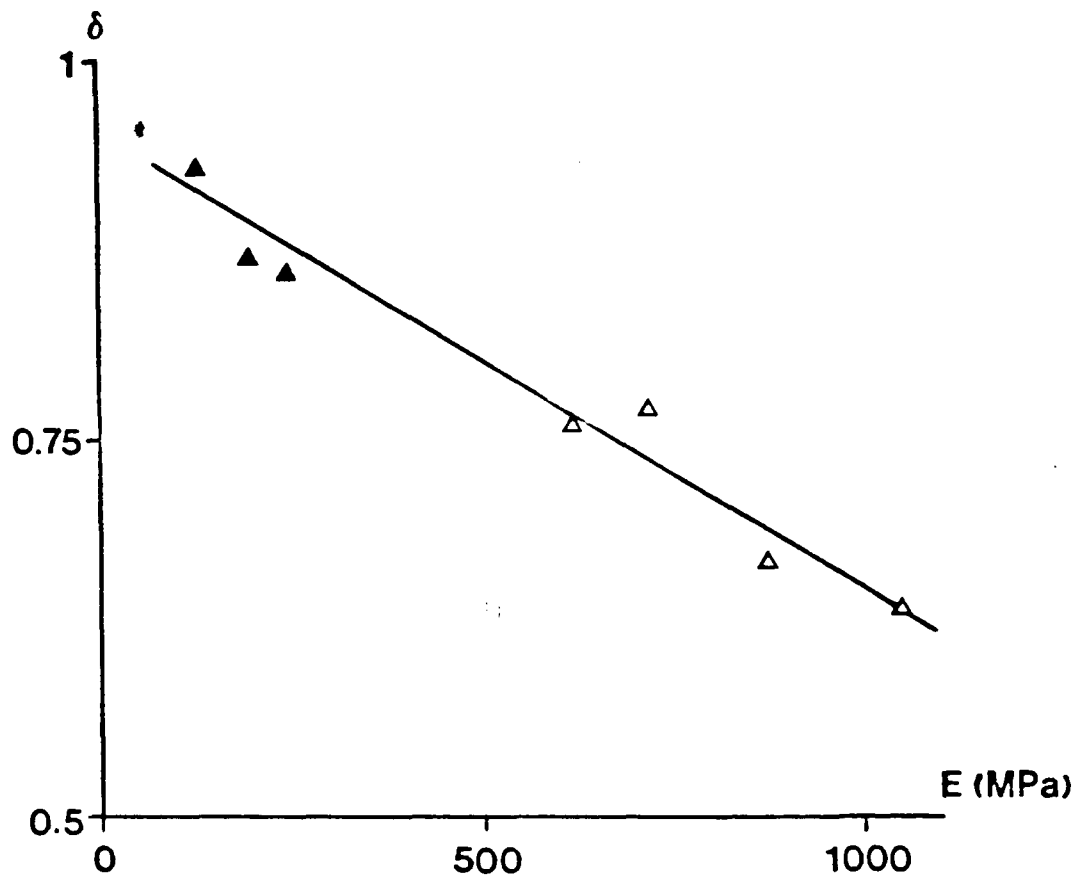


Figura 6.12: Relación entre el módulo elástico y δ para distintas muestras de HDPE (Δ) y de LDPE y LLDPE (\blacktriangle).

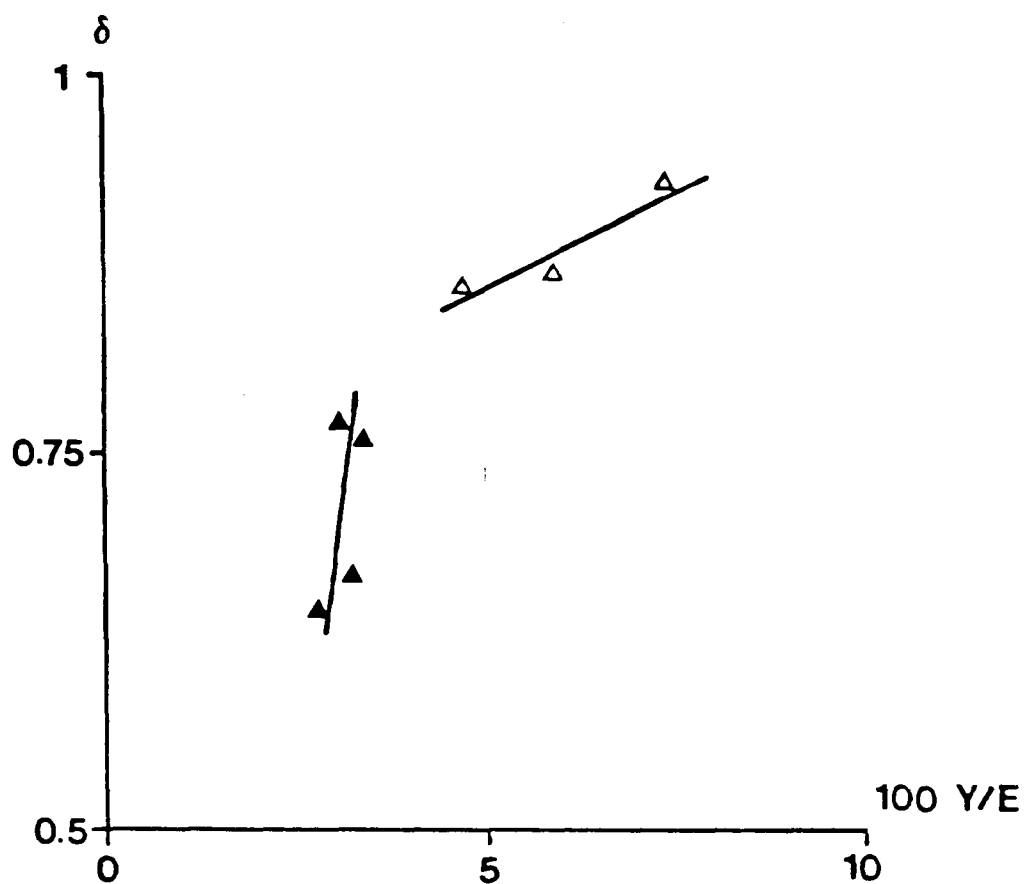


Figura 6.13: Influencia del cociente $100Y/E$ sobre δ para algunos polietilenos. Los puntos marcados con (▲) corresponden a HDPE y los señalados con (▼) a LDPE y LLDPE.

cristalinidad: un polímero totalmente cristalino se comporta como un sólido plástico ideal, observándose desviaciones respecto a este tipo de comportamiento que son más acusadas cuanto mayor es la extensión de las regiones desordenadas, amorfa e interfacial. Por tanto, las recuperaciones elásticas en un polímero semicristalino serán más importantes cuanto menor sea la cristalinidad. La validez de esta afirmación se puede comprobar observando las figuras 6.14 y 6.15 donde se ve que γ y δ son funciones decrecientes de la cristalinidad. De acuerdo con los resultados del capítulo 5, el módulo elástico y la microdureza resultan funciones crecientes de la cristalinidad, de modo que γ y δ han de disminuir cuando el módulo y la dureza crecen.

En consecuencia, cabe señalar que en los polímeros es posible establecer una relación unívoca entre la recuperación en profundidad y la microdureza o el módulo elástico, situación que no se da para los materiales cerámicos y los aceros estudiados por Lawn y Howes [64].

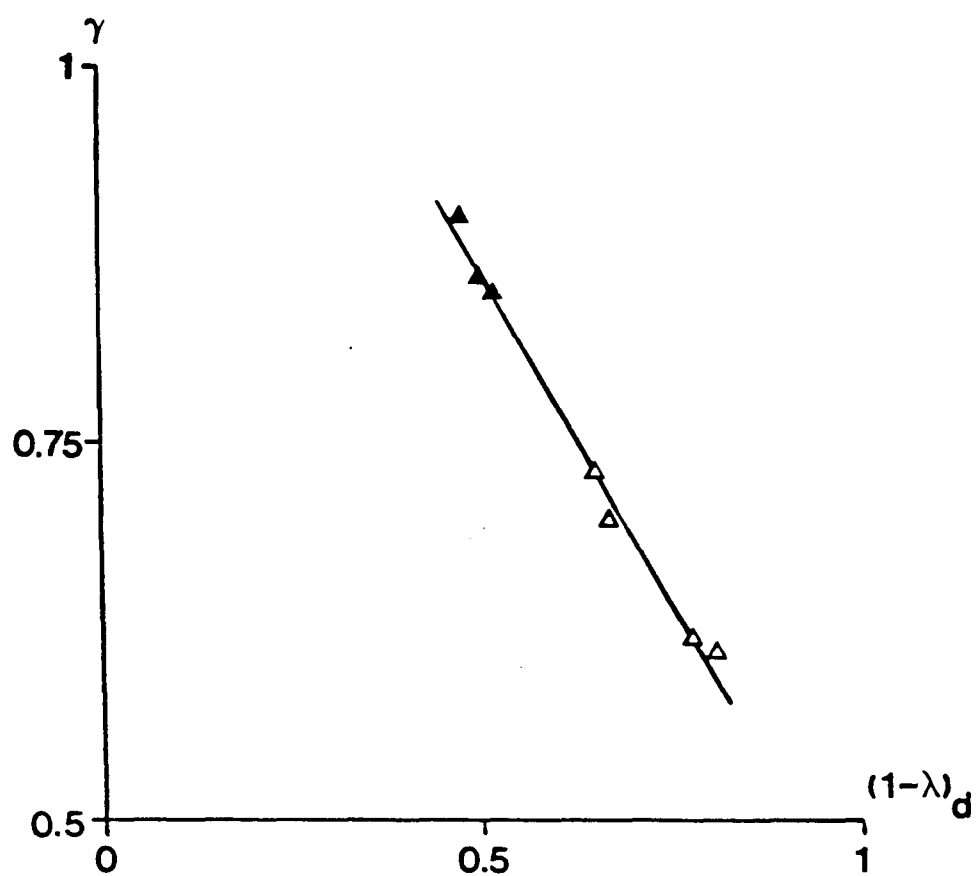


Figura 6.14: Variación de γ con la cristalinidad para muestras de LDPE y LLDPE (\blacktriangle) y de HDPE (\triangle).

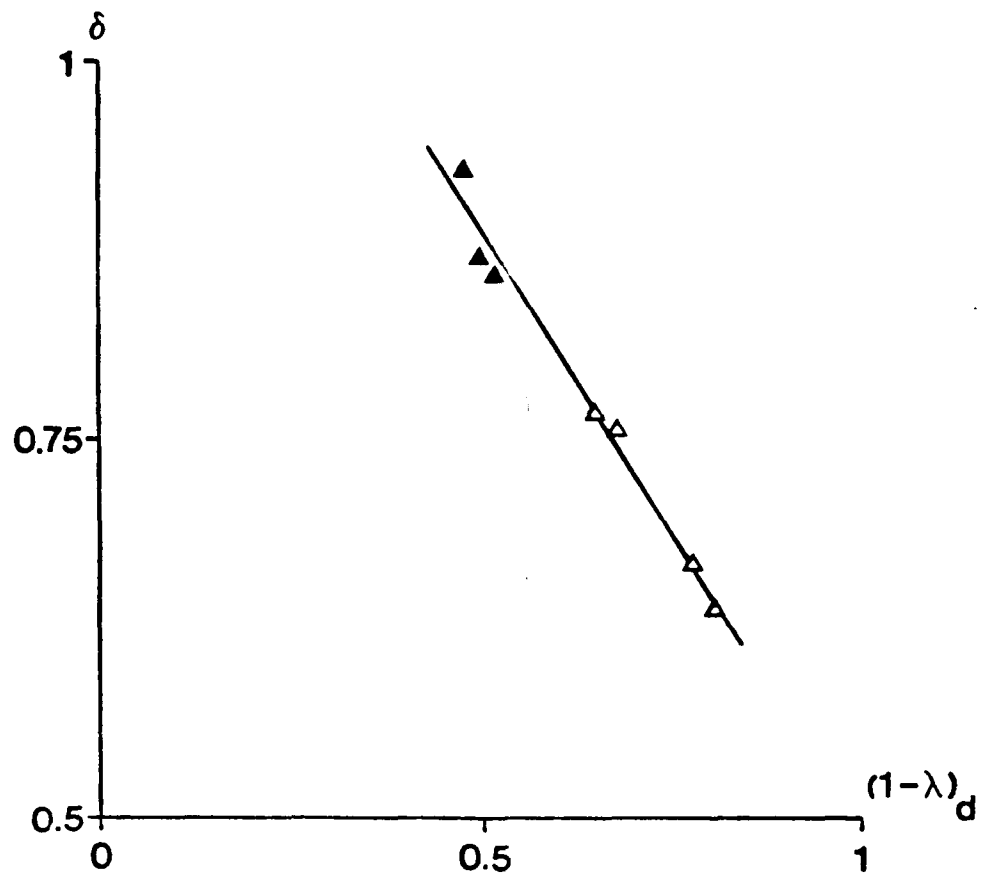


Figura 6.15: Relación entre δ y la cristalinidad de diferentes muestras de LDPE y LLDPE (▲) y de HDPE (△).

CAPITULO 7

7. CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION7.1 Conclusiones

Las investigaciones recogidas en la presente Memoria constituyen una aportación original al conocimiento de la microdureza de polímeros y al estudio de las variaciones de esta magnitud y de la recuperación de las dimensiones de las huellas con las características estructurales (cristalinidad, peso molecular y tipo de ramificación) y las propiedades mecánicas de los polímeros. Los resultados de la Tesis pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

7.1.1 Se ha establecido de forma sistemática la influencia de las condiciones de medida (carga aplicada, tiempo de contacto y temperatura) sobre la microdureza de poliolefinas. Para cada una de estas variables la discusión de los resultados ha permitido establecer correlaciones con los valores de microdureza. En este contexto, el seguimiento de la evolución de la diagonal de la huella en el proceso de fluencia bajo el penetrador muestra que es posible investigar algunos aspectos del comportamiento reológico de los polímeros empleando medidas de microdureza. Así, se observa que las dimensiones de la huella cambian más lentamente para los polietilenos menos cristalinos y que en los lineales lo hacen más rápidamente que en los ramificados.

7.1.2 A partir de medidas sobre, aproximadamente, medio centenar de muestras de polietileno, se ha comprobado que la relación entre la cristalinidad y la microdureza es única para este tipo de materiales. Se ha discutido la aparente dispersión de los datos procedentes de la literatura, encontrándose que es consecuencia de las diferentes condiciones de medida de la dureza y de las distintas técnicas empleadas para obtener la cristalinidad. Idéntica tendencia se ha observado al medir sobre polipropileno isotáctico, material cuya microdureza en relación con la cristalinidad no se había investigado hasta la fecha. Así

mismo, se ha considerado por primera vez la posibilidad de detectar estructuras transcristalinas por medio de medidas de microdureza.

7.1.3 Se ha estudiado la relación existente entre microdureza y propiedades mecánicas (módulo elástico, tensión de fluencia y hábito de las curvas tensión deformación) tanto para polietilenos como para polipropilenos. Se ha comprobado que los modelos desarrollados para materiales de bajo peso molecular (ecuaciones de Tabor y de Marsh) no son de aplicación cuando se trabaja sobre polímeros, y que solo en el caso límite de poliolefinas totalmente cristalinas (sólido plástico ideal) los modelos teóricos son capaces de representar su comportamiento mecánico. Por ello las relaciones específicas entre la microdureza y las propiedades mecánicas se han explicado utilizando parámetros estructurales de las poliolefinas.

7.1.4 Se han introducido los cocientes adimensionales $100Y/E$ y σ_{\min}/Y , que cuantifican la forma del máximo de la curva tensión-deformación, discutiéndose la interpretación física de los mismos y relacionándolos con la microdureza a través de los valores de la cristalinidad. Además, se han encontrado diferencias significativas entre el comportamiento mecánico de los polietilenos de alta densidad y de los ramificados cuando éste se estudia por medio de los nuevos parámetros adimensionales.

7.1.5 La recuperación elástica retardada de las huellas Vickers sobre polímeros, hasta ahora nunca estudiada, se ha seguido por medio de interferometría de doble haz y, como consecuencia de los resultados, ha sido posible demostrar que la fase amorfa juega un papel fundamental en el proceso de deformación del material bajo el penetrador. Esta conclusión contrasta con la interpretación que habitualmente se da en la literatura, donde se mantiene que la microdureza de los polietilenos viene determinada por la deformación de los cristalitos.

7.1.6 Se ha demostrado que el modelo teórico que relaciona la recuperación de las huellas Vickers con la microdureza, el módulo de Young y el coeficiente de Poisson en aceros y cerámicas (ecuación de Lawn y Howes), no puede explicar el comportamiento de los polietilenos. De aquí la necesidad de construir modelos que tengan presentes las características peculiares de los sistemas polímeros para explicar los resultados de los experimentos de microdureza. En esta línea, cabe señalar que se ha llegado a comprobar que para muestras de polietileno la recuperación fraccional está relacionada con el módulo elástico, la tensión de fluencia y la microdureza por separado. También se ha observado que la recuperación es una función creciente del parámetro $100Y/E$, justificando la interpretación física que se da del mismo.

7.1.7 Respecto a la relación entre las características moleculares de los polietilenos estudiados (peso molecular y ramificaciones) y los tiempos de retardo resultantes de ajustar los datos al modelo de Burgers, hay que destacar la circunstancia de que, también en la recuperación, los polietilenos de baja densidad evolucionan con mayor lentitud que los lineales y que para éstos, la velocidad de recuperación (relacionada con el inverso del tiempo de retardo) crece al disminuir el peso molecular.

7.2 Futuras líneas de investigación

En conjunto, la presente Tesis supone un avance en el camino para comprender cómo se produce la deformación de los polímeros en este tipo de experimentos y es una prueba más de las posibilidades de la técnica estudiada para investigar algunas características estructurales de estos materiales. Sin embargo, a pesar de la acumulación de nuevos datos experimentales, de la novedad de las conclusiones y de la constatación de las peculiaridades de los resultados de microdureza en polímeros respecto a los obtenidos en materiales clásicos, este campo de investigación sigue abierto a posteriores desarrollos, ya que los

mecanismos que controlan la deformación del polímero en este tipo de medidas son susceptibles de explicaciones globales que tengan en cuenta todos los parámetros estructurales de los polímeros. De acuerdo con ésto, se pretende continuar trabajando en esta línea con la intención de profundizar en la comprensión del papel que juegan dichos parámetros en los fenómenos que se producen por acción del penetrador.

Entre los aspectos que pueden considerarse en futuros trabajos de investigación, debería incluirse el estudio de muestras fraccionadas, del grado y modo de ramificaciones en los polímeros no lineales, de las dimensiones de las regiones cristalinas y amorfas y la distribución de las primeras, así como la importancia de la transcristalinidad en los resultados de microdureza.

BIBLIOGRAFIA

1. Abson, D.J.: discusión posterior al cap. 1 de [12]
2. Aggarwal, S.L.: "Physical Constants of Poly (ethylene)", pág V-13 de [97-bis]
3. Aklonis, J.J., Macknight, W.J. y Shen, M.: "Introduction to Polymers Viscoelasticity", Wiley Interscience, Nueva York (1972)
4. Alamo, R., Domszy, R. y Mandelkern, L.: J. Phys. Chem., 88 (1984) 6587
5. Alexander, L.: "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Wiley Interscience, Nueva York (1961)
6. Allen, R.C. y Mandelkern, L.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 20 (1982) 1465
7. Anbukumar, S., Vasudevan, S. y Ramasamy, P.: J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 223
8. Ania, F.: comunicación privada
9. Ania, F. Kilian, H.G. y Baltá Calleja, F.J.: J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 1183
10. Apraiz, J.: "Tratamientos térmicos de los aceros", Ed. Dossat, Madrid (1974)
11. Atkins, A.G.: cap. 17 de [12]
12. A.S.M.: "The Science of Hardness Testing and its Research Applications", editado por J.H. Westbrook y H. Conrad, Ohio (1973)
13. Baltá Calleja, F.J.: Adv. in Polymer Sci., 67-68 (1984) 117
14. Baltá Calleja, F.J.: Colloid & Polymer Sci., 254 (1976) 258
15. Baltá Calleja, F.J. y Kilian, H.G.: Colloid & Polymer Sci., 263 (1985) 697
16. Baltá Calleja, F.J., Martínez Salazar, J., Cackovic, H. y Loboda-Cackovic, J.: J. Mater. Sci., 16 (1981) 739
17. Baltá Calleja, F.J., Rueda, D.R., García Peña, J., Wolf, F.P. y Karl, V.H.: J. Mater. Sci., 21 (1986) 1139
18. Bello, A.: "Polipropileno" en "Ciencia Tecnología de los Materiales Plásticos", Focitec, Madrid (1985)
19. Billmeyer, F.W.: "Textbook of Polymer Science", Wiley

- Interscience, Nueva York (1984)
20. Blackader, D.A. y Keniry, J.S.: Makromol. Chem., 141 (1971) 211
 21. Blazek, A.: "Thermal Analysis", Van Nostrand Reinhold Co. Ltd., Londres (1973)
 22. Bowman, J. y Bevis, M.: Colloid & Polymer Sci., 255 (1977) 954
 23. Breval, E. y Macmillan, N.H.: J. Mater. Sci. Lett., 4 (1985) 741
 24. Bruhat, G.: "Cours de Physique Générale", Masson & Cie. Ed., Paris (1965)
 25. Brydson, J.A.: "Materiales Plásticos", Instituto de Plásticos y Caucho, Madrid (1977)
 26. Buchdal, R. y Nielsen, L.E.: J. of Appl. Phys., 22 (1951) 1344
 27. Buckle, H.: Rev. Metall., 51 (1954) 1
 28. C. Zeiss Pub. G-41-700-def., "Tables for Vickers Microhardness", Oberkochen (1967)
 29. Cahoon, J.R.: Met. Trans., 3 (1972) 3040
 30. Calvert, P.: Nature, 263 (1976) 371
 31. Capaccio, G. y Ward, I.M.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22 (1984) 475
 - 31-bis. Chiang, R. y Flory, P.J.: J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 2057
 32. Choy, C.L. y Leung, W.P.: J. Appl. Polym. Sci., 32 (1986) 5883
 33. Choy, C.L. y Leung, W.P.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 23 (1985) 1759
 34. Ergöz, E., Fatou, J.G. y Mandlkern, L.: Macromolecules, 5 (1972) 147
 35. Eyerer, P. y Lang, G.: Kunststoffe, 62 (1972) 222
 36. Fatou, J.G.: Europ. Polym. J., 7 (1971) 1057
 37. Fatou, J.G.: "Estado sólido en polímeros" en "Ciencia y Tecnología de los Materiales Plásticos", Focitec, Madrid (1985)
 38. Fatou, J.G.: "Polietileno y copolímeros" en "Ciencia y Tecnología de los Materiales Plásticos", Focitec, Madrid

- (1985)
39. Fatou, J.G. y Barrales Rienda, J.M.: J. Polym. Sci. A-2, 7 (1969) 1755
 40. Fatou, J.G. y Pereña, J.M.: Plásticos 1976, anuario de la Revista de Plásticos Modernos, pág. 33
 41. Ferry, J.D.: "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Sons Inc., Nueva York (1980)
 42. Fitchmun, D.R. y Newman, S.: J. Polym. Sci. A, 8 (1970) 1545
 43. Fitchmun, D.R. y Newman, S.: J. Polym. Sci. B, 7 (1969) 301
 44. Flory, P.J.: Trans. Faraday Soc., 51 (1955) 848
 45. Flory, P.J. y Yoon, D.Y.: Nature, 272 (1978) 226
 46. Flory, P.J., Yoon, D.Y. y Dill, K.A.: Macromolecules, 17 (1984) 862
 47. Francis, P.S., Cooke, R.jr. y Elliot, J.H.: J. Polym. Sci., 31 (1957) 453
 48. de Gennes, P.G.: "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University, Ithaca, Nueva York (1979)
 49. Gilbert, D.J., Ashby, M.F. y Beaumont, P.W.R.: J. Mater. Sci., 21 (1986) 3149
 50. Gillen, K.T., Clough, R.L. y Dhooze, N.J.: Polymer, 27 (1986) 225
 51. Girsch, R.: Rev. Metall., 43 (1946) 95
 52. González, A., Pastor, J.M., de Saja, J.A. y Pérez, A.: Makromol. Chem., 130 (1985) 201
 53. Guzmán, G.M.: "Aportación al estudio del peso molecular y de la distribución de tamaños moleculares en altos polímeros", Patronato Juan de la Cierva, Madrid (1956)
 54. Hooper, R.M. y Brookes, C.A.: J. Mater. Sci., 19 (1984) 4057
 55. Hundy, B.B.: Metallurgia Manch., 43 (1951) 99
 56. Huson, M.G. y McGill, J.: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 22 (1984) 3571
 57. Ito, K.: Mod. Plast., 34 (1957) 167
 58. Juhasz, A., Tasnadi, P. y Kovacs, I.: J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 35
 59. Kamata, K., Aizawa, N. y Moiyama, M.: J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 1055
 60. Keller, A.: Phil. Mag., 2 (1957) 1171

61. Keller, A.: Rep. Prog. Phys., 31 (1968) 623
62. Kimura, H. y Masumoto, T. en "Amorphous Metallic Alloys", Butterworths Monographs in Materials, Londres (1983), cap. 12
63. Kwei, T.K., Schonhorn, H. y Frisch, H.L.: J. Appl. Phys., 38 (1967) 2512
64. Lawn, B.R. y Howes, V.R.: J. Mater. Sci., 16 (1981) 2745
65. Leung, W.P. y Choy, C.L.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 21 (1983) 725
66. Linderstrom-Lang, K.: Nature, 139 (1937) 713
67. Love, A.E.H.: Quart. J. Math., 10 (1939) 161
68. Mandelkern, L.: Polymer J., 17 (1985) 337
69. Mandelkern, L., Fatou, J.G., Denison, R. y Justin, J.: J. Polym. Sci. B, 3 (1965) 803
70. Marsh, D.M.: Proc. Roy. Soc., A-279 (1964) 220
71. Martín, B.: Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1985)
72. Martín, B., Merino, J.C., Pastor, J.M. y Pereña, J.M.: II Simposio Ibérico de Física de la Materia Condensada, Sevilla (1986)
73. Martín, B., Pereña, J.M., Pastor, J.M. y de Saja, J.A.: J. Mater. Sci Lett., 5 (1986) 1027
74. Martínez Salazar, J. y Baltá Calleja, F.J.: J. Mater. Sci., 18 (1983) 1077
75. Martínez Salazar, J. y Baltá Calleja, F.J.: J. Mater. Sci. Lett., 4 (1985) 324
76. Martínez Salazar, J., García Peña, J. y Baltá Calleja, F.J.: Polym. Comm., 26 (1985) 57
77. Maxwell, B.: Mod. Plast., 32 (1955) 125
78. Meinel, G. y Peterlin, A.: J. Polym. Sci A-2, 9 (1971) 67
79. Meinel, G. y Peterlin, A.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 9 (1971) 67
80. Meinel, G., Morosoff, N. y Peterlin, A.: J. Polym. Sci. A-2, 8 (1970) 1723
81. Meinel, G., Morosoff, N. y Peterlin, A.: J. Polym. Sci. A-2, 9 (1971) 67
82. Metals Handbook, Vol. XI, American Society for Metals (1976)
83. Miyata, N. y Jinno, H.: J. Mater. Sci., 17 (1982) 547
84. Mott, B.W.: "Microindentation Hardness Testing",

- Butterworths, Londres (1956)
85. Muñoz del Corral, F.: Rev. Inst. Hierro y Acero, 9 (1956) 199
 86. Muñoz del Corral, F. y Alonso, L.: Rev. Inst. Hierro y Acero, 56 (1958) 128
 87. Nielsen, L.E.: "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker Inc., Nueva York, (1974)
 88. Nutting, P.: Proc. Am. Soc. Testing Materials, 21 (1921) 1162
 89. Pareja, R., Pedrosa, M.A. y Rivero, J.M.: J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 287
 90. Pareja, R., Rivero, J.M. y Jérez, A.: II Simposio Ibérico de Física de la Materia Condensada, Sevilla (1986)
 - 90-bis. Perepechko, I.I.: "An Introduction to Polymer Physics", Ed. Mir, Moscú (1981)
 91. Pérez, E., VanderHart, D.L., Buckley Crist, jr. y Howard, P.R.: Macromolecules, 20 (1987) 78
 92. Perkuhn, H.: Plastics, 8 (1944) 316
 93. Peterlin, A. en "Structure and Properties of Oriented Polymers", Applied Science Publishers Ltd., Londres (1975), cap. 2
 94. Peterlin, A. en "Ultra-high Modulus Polymers", Applied Science Publishers Ltd., Londres (1979), cap. 10
 95. Peterlin, A.: J. Polym. Sci. C, 18 (1967) 123
 96. Peña, D.: "Análisis de la varianza y modelos de diseño experimental", Depto. Publicaciones de ETSII de Madrid (1985)
 97. Platzter, N.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22 (1983) 158
 - 97-bis. Polymer Handbook, editado por J. Bandrup y E.H. Immergut, Wiley Interscience, Nueva York (1975)
 98. Popli, R. y Mandelkern, L.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 25 (1987) 441
 99. Ramos, M.A.: "Tecnología de los polímeros industriales", Depto. de Publicaciones ETSII de Madrid (1981)
 100. Rios, S.: "Métodos Estadísticos", Ed. del Castillo, Madrid (1975)
 101. Rodríguez Avial, F.: "Resistencia de Materiales", Depto. de Publicaciones ETSII de Madrid (1974)
 102. Rueda, D.R., Ania, F. y Baltá Calleja, F.J.: J. Mater. Sci., 17 (1982) 3427

103. Rueda, D.R., García, J. y Baltá Calleja, F.J.: J. Mater. Sci., 19 (1984) 2615
104. Sanmugham, M., Gnanam, F.D. y Ramasamy, P.: J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 174
105. Sargent, P.M. y Page, T.F.: J. Mater. Sci., 20 (1985) 2388
106. Seguela, R y Rietsch, P.: Polymer, 27 (1986) 532
107. Sneddon, P.: Proc. Cambr. Phil. Soc., 44 (1948) 492
108. Sommerfeld, A.: "Optics", Academic Press, Nueva York (1967)
109. Sperati, C.A., Franta, W.A. y Starkweather, H.: J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 6127
110. Stilwell, N.A. y Tabor, D.: Proc. Phys. Soc. Lond., 78 (1961) 169
111. Streeter, V.L.: "Mecánica de los Fluidos", Ed. del Castillo, Madrid (1973)
112. Tabor, D.: J. Inst. Metals, 79 (1951) 1
113. Tabor, D.: "The Hardness of Metals", Clarendon Press, Oxford (1951)
114. Trainor, A., Haward, R.N. y Hay, J.N.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 15 (1977) 1077
115. Tremontozzi, Q.A.: J. Polym. Sci., 23 (1957) 887
116. Tuo-Min Liu, Juska, T.D. y Harrison, I.R.: Polymer, 27 (1986) 247
117. Verngetesan, B., Kanniah, N. y Ramasamy, P.: J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 595
118. Walker, B.W.: cap. 5 de [12]
119. Ward, I.M.: "Mechanical Properties of Solid Polymers", Wiley Interscience, Nueva York (1971)
120. Willians, M.L., Landel, R.F. y Ferry, J.D.: J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 3701
121. Wunderlich, B.: "Macromolecular Physics", Vol. I, Academic Press, Nueva York (1973)
122. Yoon, D.Y. y Flory, P.J.: Macromolecules, 17 (1984) 868

NOTA BIOGRAFICA DEL AUTOR

1. TITULACION ACADEMICA:

Ingeniero Industrial, especialidad Metalurgia por la ETSII de la Universidad Politécnica de Madrid.

2. EXPERIENCIA PROFESIONAL:

2.1 ACTIVIDAD DOCENTE:

Está contratado como Profesor Encargado de Curso desde el 1-I-1983. En la actualidad está adscrito al Departamento de Física Aplicada a la Ingeniería Industrial de la ETSII de Madrid.

A lo largo de estos años ha impartido clases teóricas de las asignaturas "Campos y Ondas" (3^{er} curso) y "Complementos de Mecánica" (curso de adaptación). También ha dirigido las clases prácticas de "Campos y Ondas" de la ETSII de la UNED en los cursos 1983-84, 1984-85 y 1985-86.

2.2 ACTIVIDAD INVESTIGADORA:

Desde Mayo de 1984 ha colaborado en los trabajos de la UEI de Física y Fisicoquímica de Polímeros del Instituto de Plásticos y Caucho (CSIC). Fruto de esta colaboración es la presente Tesis Doctoral.

2.2.1 PUBLICACIONES CIENTIFICAS:

V. Lorenzo, J.M. Pereña, J.G. Fatou, J.A. Méndez Morales y J.A. Aznárez: "Interference Microscopy Measurements of Depth at Vickers Hardness Indentations in Polyethylene", aceptada para publicación en J. Mater. Sci. Lett.

V. Lorenzo y B. Carrascal: "Green's Functions and Symmetry of Capacitance Coefficients Matrix", aceptada para publicación en Am. J. of Phys.

V. Lorenzo, J.M. Pereña, J.G. Fatou, J.A. Méndez Morales y J.A. Aznárez: "Delayed Elastic Recovery of Hardness Indentations

in Polyethylene", enviado al J. Mater. Sci.

2.2.2 PONENCIAS EN CONGRESOS:

V. Lorenzo, J.M. Pereña y J.G. Fatou: "Influencia de las condiciones de medida sobre la microdureza de poliolefinas". Presentada en la Reunión Nacional sobre Fenómenos de Relajación en Polímeros y Sistemas Multicomponentes celebrada en Valencia (Junio de 1987).

V. Lorenzo, J.M. Pereña, J.G. Fatou, J.A. Méndez Morales y J.A. Aznárez: "Interference Microscopy Measurements of Depth at Vickers Hardness Indentations in Polyethylene", aceptada para su presentación en el International Symposium in Polymer Materials a celebrar en San Sebastián del 30 de Agosto al 4 de Septiembre.